Chemie

Über Pyrylospirane

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn

Von

Heinrich Wenning

aus Witten/Ruhr

Bonn 1937

Druckerei u. Verlag wissenschaftlicher Werke Konrad Triltsch, Würzburg

Referent: Professor Dr. Robert Wizinger.
Korreferent: Professor Dr. Dr. h. c. Paul Pfeiffer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Bonn auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. R. Wizinger durchgeführt.

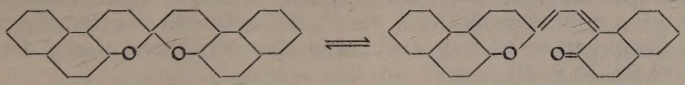
Meinem sehr verehrten Lehrer möchte ich auch an dieser Stelle für das große Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, und für seine zahlreichen wertvollen Ratschläge meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Theoretischer Teil.

Im Jahre 1926 fanden etwa gleichzeitig Dilthey und Wübken (12, 13), Löwenbein und Katz (21) sowie Dickinson und Heilbron (7) die merkwürdige Tatsache, daß Lösungen von Dinaphtospiropyran beim Erhitzen in indifferenten Medien intensive Farbe annehmen, die beim Abkühlen wieder verschwindet. Das Phänomen läßt sich beliebig oft wiederholen, ohne daß Anzeichen einer Zersetzung zu beobachten sind. Auch beim Schmelzen treten die gleichen Farberscheinungen auf. Als Ursache für das Farbigwerden könnten folgende drei Momente in Frage kommen:

1. Radikaldissoziation,
2. Umlagerung in ein o-chinoides System,
3. intramolekulare Ionisation.

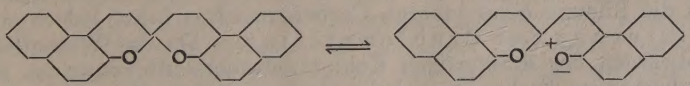
Sämtliche genannten Forscher konnten übereinstimmend die Radikaldissoziation ausschließen. Die Farbe bleibt nämlich auch bei stundenlangem Kochen im Sauerstoff- und Wasserstoffstrom (in Chlorbenzol) unverändert. Chinoide Umlagerung im Sinne des folgenden Schemas

I. 

wurde von Löwenbein und Katz und anfangs auch von Dickinson und Heilbron angenommen. Um ein richtiges o-Chinon kann es sich aber nicht handeln (12). Stoffe von typischer chinoider Struktur wie Chinon, Chloranil, 1,2-Naphtochinon, Phenanthrenchinon und Dibromanthrachinon reagieren nämlich ziemlich heftig mit Piperidin, wobei dunkelfarbige Substanzen entstehen. Im Gegensatz dazu geben die meisten Farbsalze der Carbeniumreihe mit Piperidin farblose Einlagerungsverbindungen vom Typus

$$R_3C\,NHC_5H_{10}]^{+}X^{-},$$

die mit Wasser das Farbsalz zurückbilden. Nun zeigt die blaue Form des Dinaphtospiropyrans völlig das Verhalten eines Carbeniumsalzes; sie wird mit Piperidin farblos. Deshalb ist sie auch als Farbsalz und zwar als inneres Farbsalz aufzufassen. Wie bei den Farbsalzen ist also auch hier die chinoide Formel durch die ionoide Formel zu ersetzen:

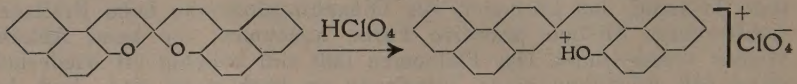
II. 

Nach dieser Anschauung beruht das Auftreten von Farbe auf dem Heteropolarwerden eines cyclischen Naphtoläthers, wobei ein nichtcyclisches

Carbeniumphenolat-Betaïn entsteht. Diese Auffassung wird weiterhin gestützt durch die große Ähnlichkeit der Triarylmethylhalogenide mit den Spirodinaphtopyranen. Triphenylchlormethan und besonders Phenyltolylnaphtylmethylchlorid werden beim Erhitzen mit Chlorbenzol und anderen Lösungsmitteln unter Ionisation tieffarbig. Hier bilden sich zwei freibewegliche Ionen. Im Falle des Dinaphtospiropyrans entsteht lediglich ein Zwitterion. Die Ionisation der Triarylmethylhalogenide kann ferner hervorgerufen werden durch Umsatz mit starken Säuren, z. B. Überchlorsäure:

$$R_3CCl + HClO_4 \rightarrow R_3C^{\cdot}]^{+}\ ClO_4^{-} + HCl.$$

Genau das gleiche findet beim Dinaphtospiropyran statt:

III. 

Auch hier bildet sich ein tieffarbiges Carbeniumperchlorat; statt der Abspaltung von HCl tritt lediglich Abspaltung des Phenolrestes ein, der durch eine Kohlenstoffbrücke mit dem Kation verbunden bleibt. Die tiefe Farbe der ionoiden Form des Dinaphtospiropyrans ist ohne weiteres verständlich. Die Verbindung enthält zwei Chromophore: den positiven Carbeniumchromophor und den negativen Phenolatchromophor. Außer dem Dinaphtospiropyran wurden noch eine Reihe verwandter Spiropyrane auf ihre Fähigkeit zur intramolekularen Ionisation untersucht. Es wurde dabei festgestellt, daß Farbe beim Erhitzen, d. h. intramolekulare Ionisation unter Ringöffnung, nur eintritt bei Systemen, die wenigstens einen Naphtopyranring aufweisen (8, 10, 7, 16, 17, 20), während der Benzopyranring durch Temperaturerhöhung noch nicht zur intramolekularen Ionisation neigt (10, 28, 20, 8, 21).

Auf die sonstigen interessanten Beobachtungen über Abhängigkeit des Farbeintritts von Stellung und Art von Substituenten in Spiropyranen soll hier nicht eingegangen werden (8, 10, 21). Hervorgehoben sei nur, daß, wie Dilthey feststellte, die Fähigkeit zum Übergang in den intramolekular-ionoiden Zustand parallel läuft der Fähigkeit zur Addition von Säuren unter Farbsalzbildung.

Die Untersuchungen sind bisher auf die Spiropyrane und die ihnen nahestehenden Isospiropyrane beschränkt geblieben. Die Xanthonderivate können zu den Isospiropyranen gezählt werden; sie enthalten lediglich einen annelierten Benzolring. Die merkwürdige Farbreaktion muß den beteiligten Forschern als spezifische Eigenschaft der Spiropyrane erschienen sein, denn ihre Untersuchungen spezialisierten sich dahin, den Farbeintritt in Abhängigkeit von den Substituenten und ihren Stellungen zu ermitteln.

Die Erkenntnis Diltheys, daß das Auftreten von Farbe bedingt ist durch die Bildung eines inneren Carbeniumsalzes führt jedoch zu einer Erweiterung der Problemstellung. Da das Wesentliche das Ionoidwerden der ätherartigen Kohlenstoffsauerstoffbindung ist, so muß eine gleichartige Farbreaktion bei allen cyclischen Äthern zu erwarten sein, bei denen die Vorbedingung zur leichten Ionisation gegeben ist. Dies muß immer dann der Fall sein, wenn die C-O-Bindung hinreichend pola-

risiert, d. h. wenn das C-Atom genügend stark positiviert und der Sauerstoff hinreichend negativiert ist. Bei den Spiropyranen liegt tatsächlich ein stark positiviertes Zentralatom vor, nämlich ein α-ständiges C-Atom eines Pyranringes, wobei vor allem die cyclische Sauerstoffbrücke stark wirksam ist (25, S. 40). Da nach der neuen Anschauung nicht die Zugehörigkeit zum Pyranring, sondern die Positivierung das Entscheidende ist, liegt es nahe, cyclische Äther aufzubauen, bei denen die Positivierung des C-Atoms durch andere Momente als die Zugehörigkeit zu einem Pyranring hervorgerufen wird, und ganz allgemein die Bedingungen zwischen Positivierung und Fähigkeit zur intramolekularen Ionisation zu untersuchen.

Man kann die Arbeitshypothese aufstellen, daß mit steigender Positivierung des C-Atoms die Fähigkeit zur intramolekularen Ionisation in folgender Weise beeinflußt wird.

Bei schwacher Positivierung wird der elektrische Gegensatz zwischen C und O nur verhältnismäßig gering sein. Derartige Verbindungen werden noch keine Neigung zum Ionoidwerden zeigen. Es wird also keine Farbreaktion, auch nicht in der Hitze, auftreten.

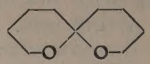
Bei steigender Positivierung, also bei Zunahme des polaren Gegensatzes zwischen C und O, nimmt die Tendenz zum Ionoidwerden zu. Die Verbindungen ionisieren in geeigneten hochsiedenden Lösungsmitteln. Je weiter die Positivierung steigt, um so leichter und bei um so tieferer Temperatur findet das Aufionisieren des Ringes, begleitet von der typischen Farbreaktion, statt. Und umgekehrt erfolgt der Rückgang in die nichtionoide farblose Form bei immer tieferen Temperaturen. Während in den früher untersuchten Fällen stets nur ein Naphtopyranring zur Ionisation gebracht werden konnte, verlangt die Verallgemeinerung, daß von einer bestimmten Positivierung an auch der Benzopyranring sich ionoid unter Farberscheinung öffnet. Man hat es hier mit Gleichgewichten zwischen den farblosen nichtionoiden und den farbigen ionoiden Formen zu tun. Mit steigender Temperatur und mit steigender Positivierung wird die ionoide Form begünstigt. Bei m ä ß i g e r Positivierung enthält das Gleichgewicht erst bei hoher Temperatur so viel ionisierte Form, daß die Farbe erscheint. Bei s t a r k e r Positivierung enthält das Gleichgewicht schon bei gewöhnlicher Temperatur die ionisierte Form. Die farblosen Substanzen lösen sich dann bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit blasser, aber deutlicher Farbe auf, und beim Erhitzen nimmt die Intensität zu, entsprechend der Verschiebung des Gleichgewichtes. Umgekehrt hellt sich beim Abkühlen die Farbe wieder auf, ohne aber völlig zu verschwinden.

Schließlich muß bei äußerst starker Positivierung der Fall eintreten, daß bereits bei gewöhnlicher Temperatur das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der Seite der ionisierten Form liegt und zwar schon im festen Zustand. Verbindungen dieser Art existieren also nur in der farbigen ionoiden Form; der Übergang in die farblosen nichtionoiden cyclischen Äther findet überhaupt nicht mehr statt. Es wird somit die Forderung aufgestellt, daß grundsätzlich alle Übergänge von nichtionisierenden cyclischen Äthern über solche, welche mit steigender Temperatur umkehrbar partiell ionisieren, zu den nur in der ionoiden Form vorkommenden Carbeniumphenolaten existieren.

Ebenso wie durch Positivierung des C-Atoms kann der polare Gegensatz zwischen C und O gesteigert werden durch die Negativierung des

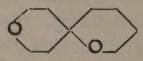
O-Atoms. Dies kann erreicht werden durch Einführung amphoterer Auxochrome oder von negativierenden Auxochromen in geeigneter Stellung zum O-Atom. Auf den Einfluß amphoterer Auxochrome, z. B. annelierter Benzolringe, wurde bereits oben durch den Hinweis Bezug genommen, daß der Naphtopyranring leichter in die ionoide Form übergeht als der Benzopyranring. Der Einfluß negativierender Auxochrome muß sich darin äußern, daß z. B. Verbindungen mit zum Sauerstoff o- oder p-ständiger NO_2-Gruppe sich leichter öffnen als die entsprechenden unsubstituierten Verbindungen.

Da bei dieser weitgefaßten Problemstellung auch ganz unsymmetrisch gebaute Systeme herangezogen werden müssen, ist es nötig, eine neue, einfache und einheitliche Nomenklatur zu schaffen. Decker und Fellenberg (6) nannten den Doppelring Spiropyran.



Es wird nun vorgeschlagen, an die Stelle dieses Ausdrucks die Bezeichnung Dipyrylospiran treten zu lassen. Im allgemeinen Fall, wenn die Ringsysteme nicht gleich sind, wenn insbesondere der eine Ring irgendein heterocyclisches System ist, soll von Heteropyrylospiranen gesprochen werden.

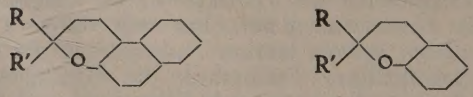
Die Bezeichnung Isodipyrylospiran wird vorgeschlagen für den Doppelring, wo das gemeinsame C-Atom in dem einen Pyranring die 2-Stellung, in dem anderen die 4-Stellung einnimmt:



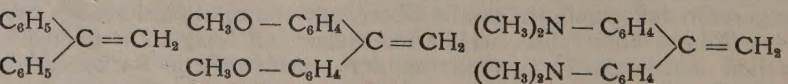
Für die ionisierte Form, bei der also der Pyranring geöffnet ist, vor allen Dingen für die bereits in der Kälte beständigen Carbenium-o-phenolbetaïne soll die Bezeichnung Pyrylospiraïn eingeführt werden (aus Spiran und Betaïn).

Im folgenden soll die Beschreibung in Übereinstimmung mit der eben dargelegten Problemstellung zunächst im wesentlichen nach steigender Positivierung gegeben werden. Anschließend wird der Einfluß der Negativierung des O-Atoms abgehandelt.

Zunächst sollten Pyranderivate der allgemeinen Formel

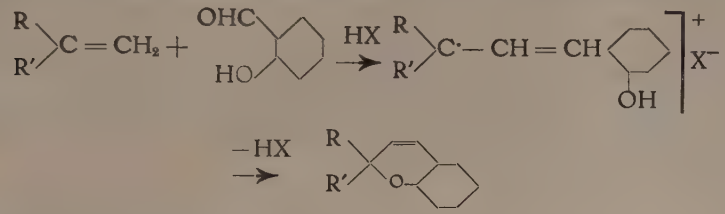


dargestellt werden. R und R′ bedeuten Arylgruppen mit oder ohne positivierenden Auxochromen. Als Ausgangsmaterialien dienten unsymmetrische Diaryläthylene wie:



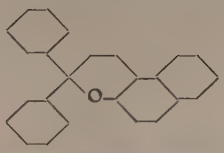
Diese sollten durch Kondensation mit β-Oxynaphtaldehyd bzw. Salicylaldehyd in die Pyrane überführt werden. Die Äthylene kondensieren

mit Aldehyden ziemlich glatt in saurer Lösung. Das Tetramethyldiamindiphenyläthylen kondensiert auch schon in neutraler alkoholischer Lösung (2, 22, 26). Es war vorausgesetzt worden, daß dabei allgemein die Reaktion nach folgendem Schema verlaufen würde. Die so erhaltenen Salze sollten durch säurebindende Mittel in die Pyrane überführt werden:



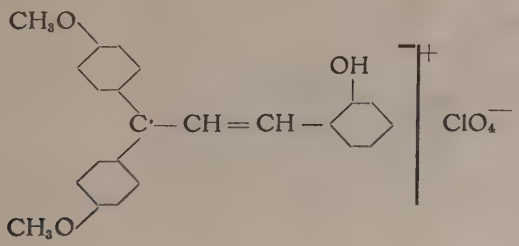
Tatsächlich verläuft die Reaktion nicht in allen Fällen in der vermuteten Weise. Es scheint auch eine Kondensation im Verhältnis 2 Äthylen : 1 Aldehyd möglich zu sein. Auch noch nicht deutbare Nebenreaktionen finden manchmal statt. Den Reaktionsverlauf im einzelnen aufzuklären, überschritt zu sehr den Rahmen dieser Arbeit. Immerhin gelang es, Verbindungen des erwarteten Typs zu fassen.

Durch Kondensation von Diphenyläthylen mit β-Oxynaphtaldehyd in Eisessig mit gasförmigem Chlorwasserstoff wurde das Diphenylnaphtopyran erhalten:

IV. 

Es bildet farblose Kristalle vom F. 197°. Schon aus der stark sauren Kondensationsflüssigkeit scheidet sich das nichtionoide Pyran aus. Die Neigung zur Säureaddition, wobei unter Ringöffnung ein Carbeniumsalz entstehen würde, ist also sehr gering. Ganz entsprechend läßt sich auch beim Erhitzen in neutralen Lösungsmitteln (Diphenyläther, 250°) keinerlei Farbreaktion beobachten. Der polare Gegensatz zwischen C und O ist hier noch zu gering. In Eisessig-Schwefelsäure löst sich die Substanz tiefblau, ein Zeichen, daß hier zumindest teilweise Farbsalzbildung stattgefunden hat. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist nur gelb.

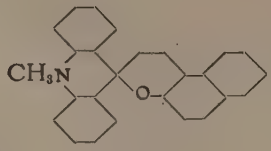
Bei der Kondensation von Dianisyläthylen mit Salicylaldehyd kommt die positivierende Wirkung der Anisylreste darin zum Ausdruck, daß es hier schon gelingt, mit Überchlorsäure das Vinylencarbeniumsalz zu fassen:

V. 

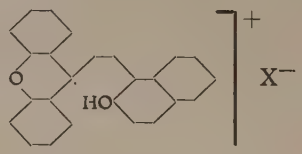
Das Farbsalz — in festem Zustand goldgrün glänzende Kristalle — löst sich in Eisessig mit blauroter Farbe. Die Farbe ist jedoch wenig intensiv, da z. T. Säureabspaltung eintritt. Erst auf Zusatz von Säure tritt die normale Intensität auf. Zusatz geringer Menge Wasser genügt, um Farblosigkeit hervorzurufen. Das Dianisylbenzopyran läßt sich durch Säureabspaltung aus dem Farbsalz mit Natriumacetat darstellen. Es zeigt beim Erhitzen in den üblichen Lösungsmitteln noch keine Farbreaktion. Das Produkt wurde nur in amorphem, nicht völlig reinem Zustand erhalten. Mit Überchlorsäure läßt sich aber das Farbsalz zurückgewinnen.

Aus Diphenylnaphtopyran (IV) erhält man durch Ringschluß mit O Xantho-β-naphtopyrylospiran (VI), durch Ringschluß mit >NR N-Methylacridino-β-naphtopyrylospiran (VII).

VI.

VII. 

Allgemein wie bei den Carbeniumsalzen der Ringschluß zu einer verstärkten Positivierung führt, ist auch hier die verstärkte Positivierung zu größerer Salzbeständigkeit und erhöhter Tendenz zur intramolekularionoiden Dissoziation deutlich zu erkennen. Das Xantho-β-naphtopyrylospiran wurde bereits von Irving (20) dargestellt. Die Lösung des Spirans in Veratrol oder Diphenyläther wird in der Siedehitze rot. Mit starken Säuren und mit Trichloressigsäure wird z. T. das intensiv grüne Vinylenxantheniumsalz gebildet [1]). Seine Fähigkeit zur Salzbildung ist aber noch sehr gering, so daß bei der Kondensation aus Methylxanthenol und β-Oxynaphtaldehyd mit HCl neben dem Salz auch das Pyrylospiran auftritt. Das Xanthobenzopyrylospiran bleibt in allen Lösungsmitteln farblos. Mit starken Säuren bildet es aber purpurrote Lösungen der entsprechenden Xantheniumsalze:

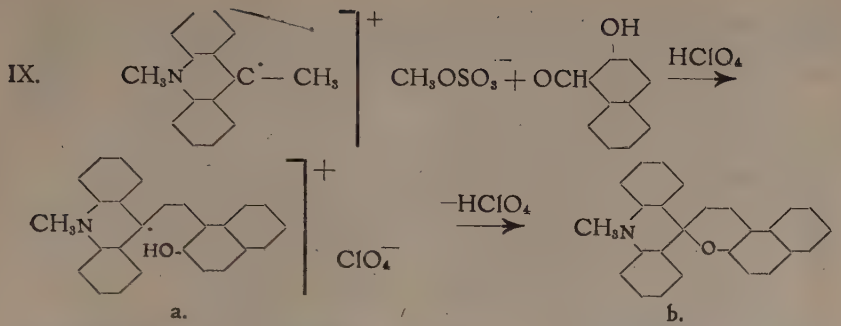
VIII. 

Irving gelang die Isolierung des Perchlorats.

Die entsprechenden Verbindungen mit Ringschluß durch $>NCH_3$ lassen sich darstellen durch Kondensation von 9,10-Dimethylacridiniummethylsulfat mit den o-Oxyaldehyden in saurer Lösung (s. Versuchsteil). Es entstehen zunächst die Farbsalze (Perchlorate), die mit Ammoniak sich in die Spirane überführen lassen, z. B.:

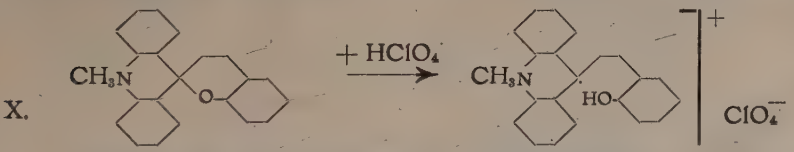
---

[1]) Möglicherweise ist dieses Rot des Spiraïns ein Rot 2. Ordnung.



Das N-Methylacridino-β-naphtopyrylospiran (IX b) zeigt das Farbphänomen in ganz besonders schöner Weise. Beim Umkristallisieren scheiden sich aus der intensiv blau gefärbten Xylollösung farblose Nadeln des Pyrylospirans ab. Wenige Grade unterhalb des Schmelzpunktes (233°) verfärben sich die Kristalle blau, ohne zu sintern. In Alkohol, Benzol und Pyridin tritt die blaue Farbe beim Erhitzen schnell ein. Sie verschwindet beim Abkühlen wieder verhältnismäßig rasch. In Eisessig wird das Farbsalz zurückgebildet; aus der tiefroten Lösung erhält man mit 70%iger Überchlorsäure das gleichfarbige Salz (IX a).

Das N-Methylacridinobenzopyrylospiran (X) bleibt in allen neutralen Lösungsmitteln bis 250° farblos. Mit Säuren öffnet sich der Ring unter Bildung orangeroter Farbsalze.



Gegenüber den Diarylpyranen hat die Steigerung der Positivierung in den Xantho- und Acridinopyrylospiranen zu folgendem Ergebnis geführt:

Die Salzbeständigkeit ist in den Xanthopyrylospiranen bereits so weit gestiegen, daß in saurer Lösung Salz und Spiran nebeneinander im Gleichgewicht vorhanden sind. Der >NR-Ringschluß hat die Positivierung noch weiter vergrößert, so daß in saurer Lösung praktisch nur die Farbsalze erhalten werden. Die Salze sind bereits so beständig, daß es säureabspaltender Mittel bedarf, um sie in die Pyrylospirane zu überführen. Die intramolekulare Ionisation des Acridinonaphtopyrylospirans tritt der gesteigerten Positivierung entsprechend bereits bei tieferer Temperatur ein als beim Xanthonaphtopyrylospiran. Jedoch reicht die Positivierung weder durch O- noch durch >NR-Ringschluß aus, um bei den Benzopyrylospiranen die Ringöffnung zu ermöglichen.

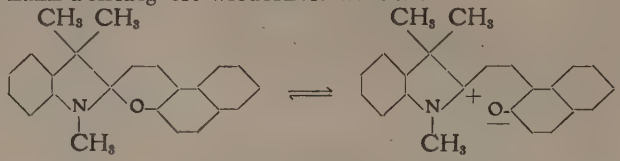
Dieser Effekt ist bei den Benzopyrylospiranen aus dem stärker positivierten 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolenin zu erwarten.

Dieses Indoleninderivat, die sog. Fischersche Base, kondensiert bereits in neutraler alkoholischer Lösung mit den o-Oxyaldehyden. Die Kondensation verläuft in der Wärme sehr rasch. Die Lösungen werden bald

farbig und die Farbtiefe nimmt schnell zu. Beim Abkühlen, manchmal schon in der Siedehitze, scheiden sich die Indolinopyrylospirane in farblosen Kristallen ab. Die Ausbeuten sind fast theoretisch.

Das 1,3,3-Trimethylindolino-β-naphtopyrylospiran zeigt die Farberscheinung ganz hervorragend. Die kalten Lösungen in fast allen organischen Lösungsmitteln besitzen einen rotvioletten Schimmer, der nicht etwa auf einige Verunreinigungen zurückzuführen ist; denn er tritt auch beim Lösen der sorgfältig mit Tierkohle gereinigten, farblosen Präparate unverändert auf. Auch bei Eiskochsalzkühlung verschwindet die Farbe nicht. Beim Erhitzen tritt in allen Lösungsmitteln eine bedeutende Intensivierung der rotvioletten Farbe ein, die beim Abkühlen wieder zurückgeht. Der Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden:

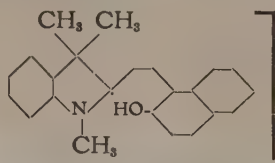
XI.



farblos intensiv violett

Wir haben es also bereits bei tiefer Temperatur mit einem Gleichgewicht zwischen Spiran und Spiraïn zu tun, das sich mit zunehmender Temperatur zugunsten der Spiraïnform verschiebt. Eisessig löst das 1,3,3-Trimethylindolino-β-naphtopyrylospiran unter Salzbildung leuchtend rot. Mit Überchlorsäure läßt sich das schwerer lösliche Perchlorat in roten Kristallen abscheiden:

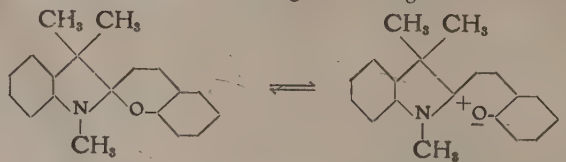
XII.



leuchtend rot
F. 198° — 199°.

Das 1,3,3-Trimethylindolinobenzopyrylospiran ist das erste Benzopyrylospiran, an dem die Ringöffnung unter Farberscheinung überhaupt beobachtet worden ist [1]). Seine Lösungen sind in der Kälte völlig farblos und bleiben es auch in den meisten organischen Lösungsmitteln bis zum Siedepunkt. Aber in Diphenyläther tritt eine intensive violette Farbe auf, die beim Abkühlen verblaßt und langsam völlig verschwindet:

XIII.



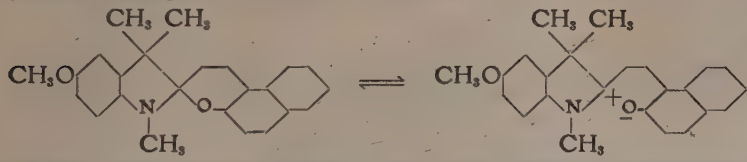
farblos violett

[1]) Durch diese Tatsache werden aber die Konstitutionsbeweise in keiner Weise entkräftigt, die Heilbron und Irving (15) zur Konstitutionsbestimmung von Kondensationsprodukten anwandten, und die gegründet ist auf das Nichtionisieren des Benzopyryloringes.

In der bis zum Siedepunkt farblosen Pyridinlösung ruft der Zusatz einiger Tropfen Wasser tiefviolette Farbe hervor. Die farblose Alkohollösung wird auf Wasserzusatz rosarot. Diese Erscheinung wurde bereits von Dickinson und von Dilthey bei einigen Dinaphtodipyrylospiranen beobachtet (10). In Eisessig tritt Salzbildung ein. Aus der orangefarbenen Lösung erhält man das gleichfarbene Perchlorat.

Durch Einführung einer Methoxygruppe in 5-Stellung der Fischerschen Base steigt die Positivierung nicht unerheblich an. Deshalb stand bei diesem Äthylen zu erwarten, daß hier die Ringöffnung noch leichter, d. h. bereits bei tieferer Temperatur, eintreten würde, als bei den soeben besprochenen Verbindungen. Die methoxylierte Fischersche Base kondensiert noch leichter mit den o-Oxyaldehyden als die Fischersche Base selbst. Die Methoxygruppe bewirkt einen starken bathochromen Effekt.

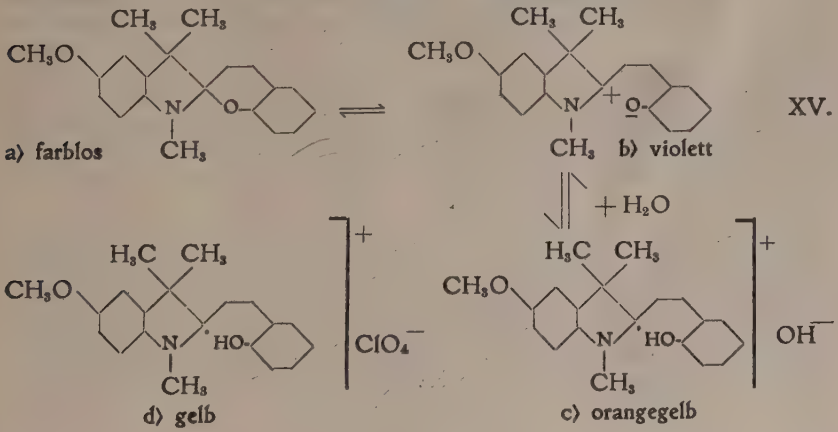
Das 1,3,3-Trimethyl-5-methoxyindolino-β-naphtopyrylospiran bildet in festem Zustand farblose Kristalle, die bei 145° sich rot färben und bei 151° in eine rote Schmelze übergehen. Die Lösungen sind bereits in der Kälte je nach der Natur des Lösungsmittels blaurot bis violett; beim Erhitzen wird die Farbe wesentlich intensiver. Wir haben also wieder ein Gleichgewicht vorliegen:



XIV.

Eisessig wird unter Ringöffnung sehr leicht addiert, wobei sich ein rotes Acetat bildet. Das Perchlorat bildet in festem Zustand leuchtend rote Kristalle.

Das 1,3,3-Trimethyl-5-methoxyindolinobenzopyrylospiran löst sich bereits in Alkohol mit blauvioletter Farbe. Wasserzusatz begünstigt in Pyridin die Bildung der violetten Form. In Aceton ruft Wasser eine rote Farbe, viel Wasser dagegen eine gelbe Farbe hervor, die erst wieder auf Zusatz von Alkali nach Violett umschlägt. Dieser Farbwechsel beruht auf der Addition von Wasser unter Hydroxydbildung:



XV.

Die beiden Formen b und c stehen miteinander im Gleichgewicht (rote Mischfarbe aus Gelb und Violett). In viel Wasser ist das Gleichgewicht ganz zugunsten der Base verschoben (gelb), während bei Anwesenheit von wenig Wasser und in alkalischen Medien das Gleichgewicht auf seiten des dipolaren Moleküls liegt (violett). Die Bildung der Base ist der des Salzes durchaus gleichzusetzen. In beiden Fällen ist der O-Chromophor ausgeschaltet und der gleiche Carbeniumchromophor bringt gelbe bis orangegelbe Farbe hervor (d).

Es läßt sich somit bei den Indolinopyrylospiranen folgendes feststellen:

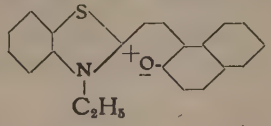
Parallel mit der erhöhten Salzbeständigkeit ist die Tendenz zur ionoiden Dissoziation bereits so weit gestiegen, daß bei gewöhnlicher Temperatur partiell Ringöffnung unter Farberscheinung eintritt.

Man sieht ein, daß beim Übergang zu noch stärker positivierten Äthylenen die Spiraïnform die bevorzugtere und allein beständige sein wird.

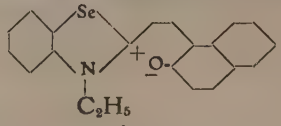
Wenn man sich die ringschließende Dimethylmethylengruppe $>C(CH_3)_2$ in der Fischerschen Base ersetzt denkt durch S bzw. Se, so resultiert das noch stärker positivierte entsprechende Benzthiazol bzw. Benzselenazolderivat.

Die Jodäthylate dieser beiden Äthylene werden in Alkohol mit Naphtaldehyd bei Gegenwart von Piperidin zur Kondensation gebracht. Bei der Abspaltung der Säure mit Ammoniak werden schön kristallisierende Spiraïne erhalten, die grünen, metallischen Oberflächenglanz zeigen.

XVI.



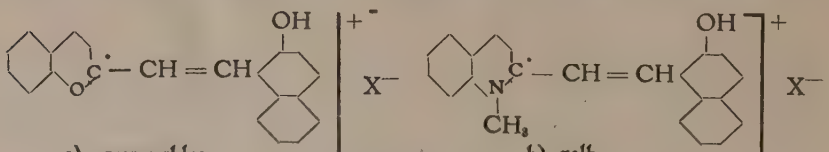
a)



b)

Ihre Lösungen sind violett in verschiedenen Nuancen (s. Versuchsteil). Aber infolge ihrer Natur als ausgesprochene Ansolvobasen addieren sie leicht Wasser und täuschen dann Mischfarben vor. So wird der violette Farbton in Alkohol und Aceton nur beobachtet, wenn das Lösungsmittel absolut wasserfrei oder aber ein Protonenakzeptor (NH_3 oder NaOH) vorhanden ist. Die Perchlorate sind in festem Zustand leuchtend rot, in Lösung orangegelb.

Das 2-[2-Oxynaphtostyryl]benzopyryliumchlorid (XVII a) weist gegenüber dem N-Methyl-2-[2-oxynaphtostyryl]chinoliniumperchlorat (XVII b) einen bedeutenden hypsochromen Farbeffekt auf, den die ringschließende $>NCH_3$-Gruppe gegenüber dem O-Ringschluß verursacht (25, 2, 23).



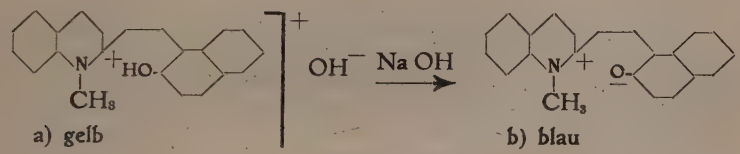
a) purpurblau b) gelb

XVII.

Bei der Säureabspaltung aus a erhält man das Benzo-β-naphtodipyrylospiran, das in heißen Lösungsmitteln weinrote Farbe zeigt (8). Aus b erhält man das N-Methylchinolino-β-naphtopyrylospiraïn, dessen Lösungen in der Kälte bereits sehr intensiv blau gefärbt sind. Es besitzt Betaïncharakter, weil durch den $>NCH_3$-Ringschluß im Chinolinring im Vergleich zu dem O-Ringschluß im Benzopyryliumring das zentrale C-Atom viel stärker positiviert ist.

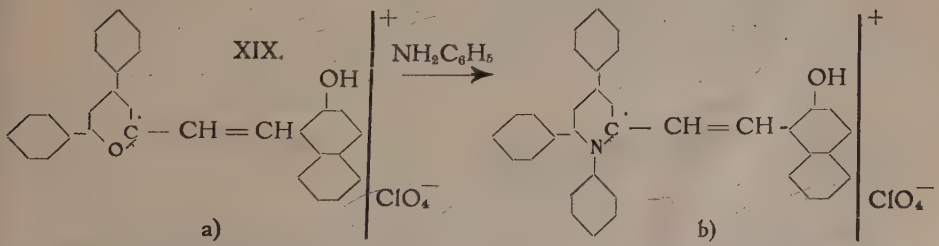
Der Charakter als Ansolvobase ist ebenfalls stark ausgeprägt. In Aceton wird Wasser unter Hydroxydbildung addiert, wobei die blaue Farbe nach Gelb umschlägt (XVIII a). Zusatz von Alkali bindet das Proton der Hydroxylgruppe und läßt die blaue Farbe zurückkehren (XVIII b).

XVIII.



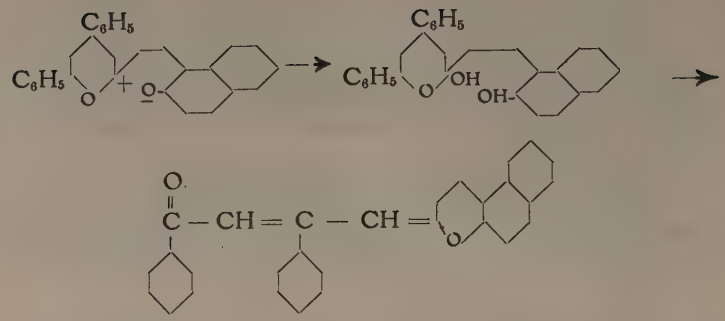
Der gleiche starke hypsochrome Effekt der ringschließenden >NR-Gruppe gegenüber dem O-Ringschluß wird beobachtet beim Vergleich des 4,6-Diphenyl-2-[2-oxynaphtostyryl]pyryliumperchlorats (XIX a) mit dem 1,4,6-Triphenyl-2-[2-oxynaphtostyryl]pyridiniumperchlorat (XIX b), das aus dem ersteren durch Umsetzung mit Anilin in Eisessig als Lösungsmittel erhalten wird (2, daselbst Angabe weiteren Schrifttums). Das 4,6-Diphenyl-2-[2-oxynaphtostyryl]pyryliumperchlorat — dargestellt in Anlehnung an die Methode Dilthey-Fischer (11) — ist metallisch bronzeglänzend und liefert violette Lösungen; das Pyridiniumsalz ist hellgelb und zeigt nur gelbe Lösungsfarbe.

XIX.



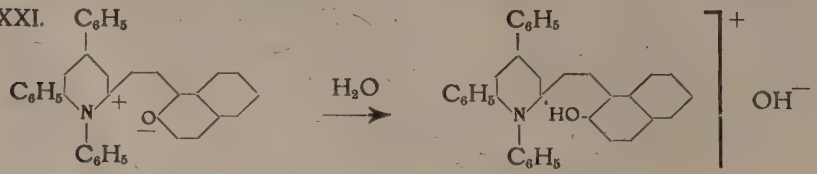
Bei der Abspaltung von Säure aus dem Pyryliumsalz, die mit Alkali erfolgen muß, weil das Ammoniak unter Bildung von Pyridiniumsalz reagieren würde, entsteht ein dunkelrotes Produkt, das sich mit orangeroten Farbtönen in allen organischen Lösungsmitteln löst. Ungeklärt bleibt noch die Frage nach der wenig tiefen Farbe. Denkbar wäre eine Wasseranlagerung zum Carbinol, der eine Spaltung des Pyryliumringes und eine Schließung des Naphtopyryliumringes folgen würde:

XX.



Aus dem Pyridiniumsalz erhält man mit Natronlauge das intensiv blau gefärbte Spiraïn in grünglänzenden Kristallen. Die Lösungen sind schön kornblumenblau. Den starken Ansolvobasencharakter zeigt folgender Versuch: Eine kleine Menge des Pyridinopyrylospiraïns wird in Aceton gelöst. Die geringen Spuren Wasser genügen, um eine grüne Mischfarbe (aus Gelb und Blau) hervorzubringen. Bei Zugabe von mehr Spiraïn muß erst alles Wasser gebunden werden, bevor die blaue Farbe vorherrschend wird und die gelbe völlig verdeckt. Mit Wasser erhält man leicht in Alkohol und Aceton das gelbe Carbeniumhydroxyd. Wie übrigens bei den anderen Carbeniumhydroxyden läßt sich auch hier das Gleichgewicht durch Benzol, worin nur die Ansolvobase löslich ist, nach der einen Seite verschieben. Die gelbe wässrige Lösung wird farblos, die Benzolschicht nimmt blaue Farbe an. Zusatz von Natronlauge setzt ebenfalls die blaue Ansolvobase wieder in Freiheit.

XXI.



a) blau b) gelb

Eisessig, Überchlorsäure und konz. H_2SO_4 geben gelbe Carbeniumsalze.

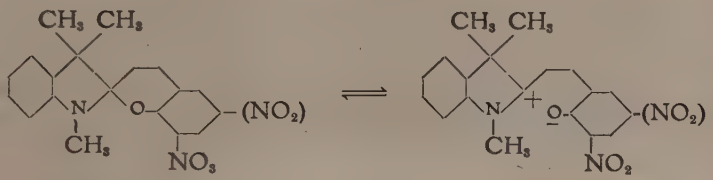
Die Gruppe der Spiraïne zeigt damit folgende Gesetzmäßigkeit: die dipolare Spannung zwischen C und O ist von einer bestimmten Positivierung des C-Atoms ab groß genug, um das Betaïn beständig zu machen. Mit weiterer Steigerung läßt sich nur noch die Farbe beeinflussen. XVI a und b zeigen violette, XVIII b und XXI a blaue Farbe. Die Salzbeständigkeit ist so sehr gestiegen, daß sich die Spiraïne wie richtige Ansolvobasen verhalten und leicht Wasser unter Salzbildung (Hydroxyde) addieren.

Wie in der Problemstellung auseinandergelegt wurde, müssen negativierende Auxochrome in geeigneten Stellungen zum O ebenfalls den polaren Gegensatz zwischen C und O erhöhen.

Der Einfluß der 6-ständigen Nitrogruppe ist, wie vorauszusehen, ein wenig geringer als der der Nitrogruppe in 8-Stellung. Beide stehen aber günstig, nämlich in Para- bzw. Ortho-Stellung zum O-Atom. Diese Tatsache findet ihre Bestätigung darin, daß schon in tiefsiedenden Lösungsmitteln der Farbeffekt in seiner vollen Stärke auftritt.

Das 1,3,3-Trimethylindolino-8′-nitrobenzopyrylospiran und das isomere 1,3,3-Trimethylindolino-6′-nitrobenzopyrylospiran bilden sehr schöne gelbe Kristalle, die sich blau färben beim Erhitzen und bei 158° bzw. 180° in eine blaue Schmelze übergehen. In Diphenyläther, Chloroform, Aceton und Alkohol tritt die intensive Spiraïnfarbe auf.

XXII.



gelb blau

Es zeigen sich Differenzen in den Lösungsfarben, die zweifelsfrei auf die verschiedene Stellung der negativen Auxochrome zurückzuführen sind (s. Versuchsteil).

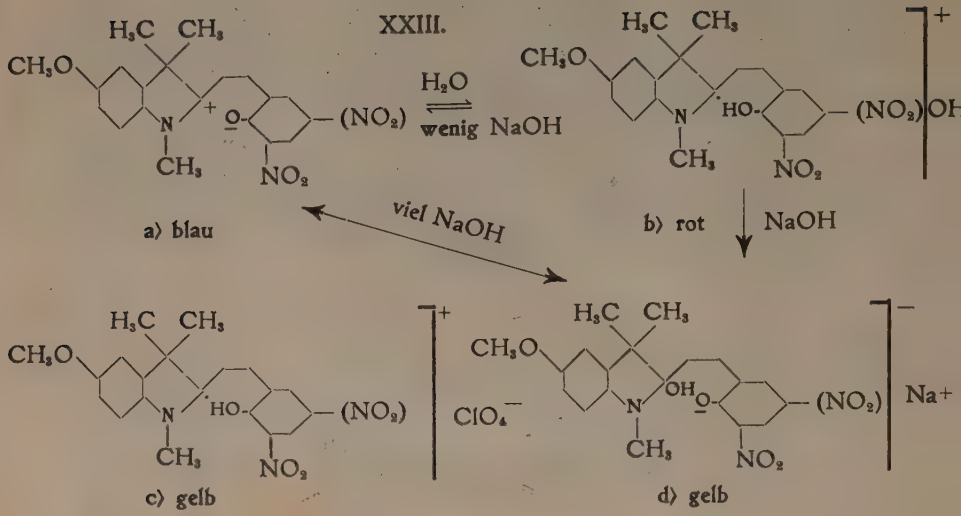
In den Salzen macht sich der Einfluß der negativierenden Auxochrome in der Styrylkomponente so sehr geltend, daß diese Salze nur mehr zitronengelb sind, im Gegensatz zu dem orangefarbenen Salz des unsubstituierten Grundkörpers. Die Auxochromwirkung der Hydroxylgruppe wird durch die Nitrogruppe aufgehoben.

Erwartungsgemäß ist bei den 1,3,3-Trimethyl-5-methoxyindolino-8′-(bzw. 6′-)nitrobenzopyrylospiranen der polare Gegensatz hinreichend, um die Spiraïnform zu stabilisieren und den Ringschluß zur nichtionoiden Form überhaupt zu verhindern. Die beiden Verbindungen kristallisieren in dunklen Kristallen, die einen grünen bzw. goldenen Oberflächenglanz aufweisen. Die Schmelzen sind blau.

Die Lösungen sind schon in der Kälte sehr intensiv farbig. Die verschiedene Stellung der Nitrogruppe macht ihren Einfluß in der Farbtiefe geltend. So sind die Lösungen des 8′-Nitrokörpers in der Kälte blau, während die des isomeren violette Tönungen zeigen. Die Substanzen sind in der Hitze leicht zersetzlich.

Das folgende Schema erläutert die Farbumschläge mit Wasser, Alkali und Säure:

XXIII.

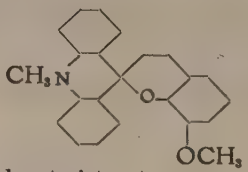


Zwischen den Formen a und b stellt sich ein Gleichgewicht ein, das durch Wasser weitgehend zugunsten von b verschoben wird. Durch Schütteln der Lösung mit Benzol läßt sich das Gleichgewicht nach a verschieben: die rote wässrige Lösung wird dabei farblos, das Benzol blau. Genau so läßt sich das Gleichgewicht a ⟷ d einseitig beeinflussen. Die gelbe wässrige Lösung, die d enthält, wird beim Schütteln mit Benzol farblos, und das Benzol nimmt unter Blaufärbung die Form a auf.

Wenn man in Ortho-Stellung zu dem ringschließenden Sauerstoffatom, also in 8′-Stellung, die schwach positivierende Methoxygruppe einführt, so sollte die statthabende Positivierung das Sauerstoffatom in der Negativierung schwächen. Tatsächlich wird das Gegenteil beobachtet. Worauf diese auffällige Erscheinung beruht, läßt sich zur Zeit noch nicht befriedigend erklären.

Das N-Methylacridino-8′-methoxybenzopyrylospiran besitzt im Gegensatz zu dem unsubstituierten Acridinobenzopyrylospiran (X) die Fähigkeit zur intramolekularen Ionisation. Die Lösung in siedendem Diphenyläther zeigt schöne violette Farbe, die beim Abkühlen schnell wieder verschwindet.

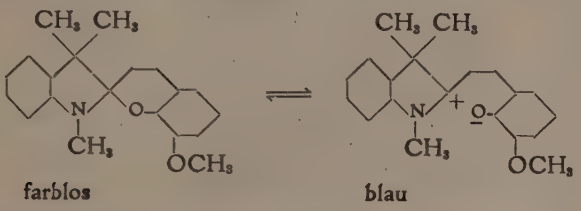
XXIV.



Die Farbe des festen Perchlorats ist rot.

Ganz analog tritt in dem 1,3,3-Trimethylindolino-8′-methoxybenzopyrylospiran die Farbreaktion leichter und bei tieferer Temperatur ein als bei dem unsubstituierten Indolinobenzopyrylospiran (XIII). In sieden-

dem Diphenyläther erscheint violette Farbe, in Alkohol, Aceton und Pyridin auf Wasserzusatz sogar blaue Farbe.



XXV.

Die Farbe der Salze im festen Zustand und in Lösung ist orangegelb.

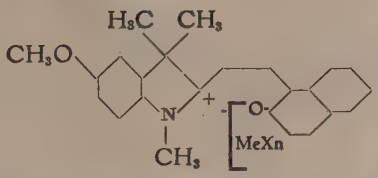
Die gleiche Erscheinung zeigt das 1,3,3-Trimethyl-5-methoxyindolino-8'-methoxybenzopyrylospiran. Die weiße Verbindung schmilzt bei 151°. In Diphenyläther tritt violette Farbe auf. Mit wenig Wasser wird die farblose Pyridinlösung blau. Bei Zugabe von mehr Wasser nimmt aber die Hydroxydbildung schnell zu. Es entsteht rote Mischfarbe. Die Lösung in trockenem Aceton bleibt farblos bis zum Siedepunkt, mit Wasser und Alkali läßt sich aber ein ganzes Farbenspiel hervorbringen: Wasser gibt zunächst der Lösung einen grünen Mischton, der mit mehr Wasser in Rot und schließlich in reines Gelb übergeht.

Es gelten hier die gleichen Verhältnisse wie bei XV.

Bei den nichtionoiden Triarylmethylhalogeniden kann außer durch geeignete Lösungsmittel und Addition von Säuren der ionisierte Zustand auch hervorgerufen werden durch Addition von bestimmten Metallhalogeniden:

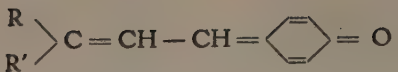
$$R_3CCl + SbCl_5 \rightarrow R_3C^{\cdot}]^{+}\ Cl_6^{-}.$$

Genau das gleiche findet auch bei den Pyrylospiranen statt. Es wurden mit Metallhalogeniden wie $AlBr_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, $HgCl_2$ und außerdem mit PCl_5 und $AsCl_5$ bei dem 1,3,3-Trimethyl-5-methoxyindolino-β-naphtopyrylospiran in indifferenten Lösungsmitteln (Benzol und Äther) tieffarbige Produkte erhalten von folgendem Typus:



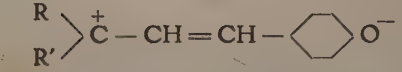
Das $ZnCl_2$-Additionsprodukt konnte analysiert werden. Farbreaktionen wurden auch noch bei anderen Pyrylospiranen beobachtet.

Während bei der Abspaltung der Säure aus o-Oxystyrylcarbeniumsalzen die Pyrylospirane entstehen, bilden sich bei der Abspaltung der Säure aus p-Oxystyrylcarbeniumsalzen Verbindungen der allgemeinen Konstitution:

XXVI. 

Im Falle, daß R und R′ aromatische Reste sind, kann man von Vinylenfuchsonen sprechen. Um jedoch eine allgemein brauchbare Bezeichnung zur Verfügung zu haben, die auch ohne weiteres anwendbar ist, wenn R und R′ beliebige andere Gruppen sind und insbesondere einen heterocyclischen Ring bilden, wird für die ganze Körperklasse die Bezeichnung Cyanon vorgeschlagen. Diese Bezeichnung bringt zum Ausdruck, daß die Farbe der Verbindungen in ähnlicher Weise vom p_H-Wert des Mediums abhängig ist wie die der Cyanidine.

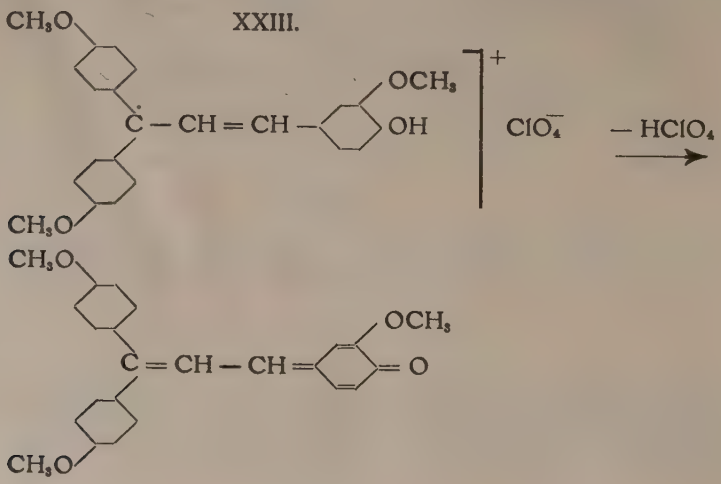
Es ist bekannt, daß bei den Fuchsonen mit steigender Positivierung des zentralen C-Atoms auch das O-Atom immer mehr negativiert wird. Mit der steigenden Polarität geht der chinoide Charakter immer mehr zurück, so daß schließlich das Molekül in seiner Betaïnform vorliegt (25) [XXVI → XXVII].

XXVII. 

Diese Betaïnform ist gekennzeichnet durch die für Carbeniumsalze typische Farbintensität und durch die leichte Additionsfähigkeit von Säuren unter Bildung von Oxycarbeniumsalzen.

Im folgenden sollen einige typische Vertreter aus dieser Klasse der Cyanone beschrieben werden.

Das Dianisyl-4-oxy-3-methoxystyrylcarbeniumperchlorat wird durch Kondensation von Vanillin mit Dianisyläthylen in saurer Lösung dargestellt (vgl. S. 5). Bei geringer Variation der Versuchsbedingungen werden zwei verschiedene Salze erhalten, die geringe Unterschiede in den Lösungsfarben und verschiedene Schmelzpunkte zeigen (Näheres s. im Versuchsteil). Bei der Säureabspaltung liefern sie das gleiche Dianisyl-3′-methoxycyanon in Form eines roten Pulvers, das aus Xylol kristallin erhalten wird.

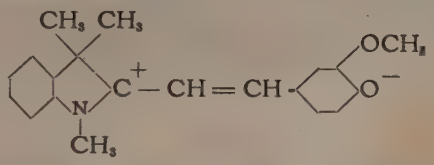
XXIII. 

Das Cyanon löst sich in allen Lösungsmitteln in orangefarbenen Nuancen. Das bedeutet einen hypsochromen Effekt gegenüber der tiefvioletten Farbe der Salze. Das Cyanon enthält also nicht mehr den optisch stark wirksamen Carbeniumchromophor. Ein betaïnartiges Cyanon würde aber außerdem noch den O-Chromophor enthalten, müßte also tiefer farbig sein als das Perchlorat. Mithin ist in der vorliegenden Substanz der elektrische Gegensatz zwischen C und O nur schwach ausgeprägt, so daß die Konstitution durch die chinoide Formel wiederzugeben ist.

Die Salzbeständigkeit des Perchlorats ist noch sehr gering, da schon in Eisessig partiell Säureabspaltung erfolgt. Demgemäß beobachtet man die Salzfarbe nur, wenn zur Eisessiglösung einige Tropfen konz. $HClO_4$ zugesetzt werden.

Das 1,3,3-Trimethylindolino-3'-methoxycyanon erhält man durch zweistündige Kondensation von Fischerscher Base mit Vanillin in Alkohol.

XXIX.

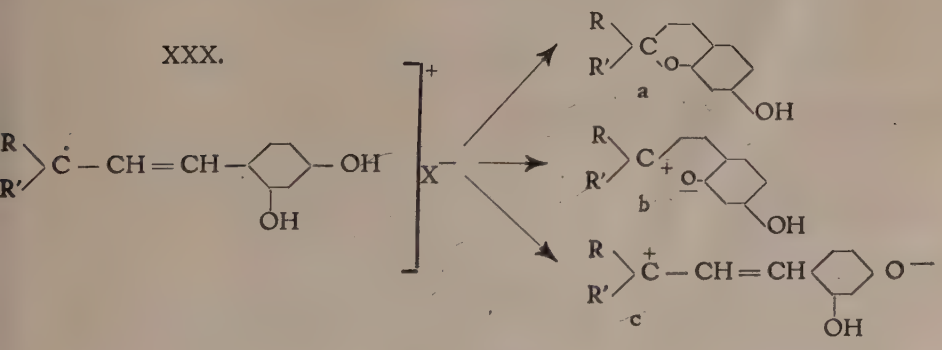


Es bildet Nadeln mit starkem grünen Metallglanz, die 2 Mol Wasser enthalten. Seine Lösungen in Alkohol, Benzol, Pyridin und Chloroform sind tiefrot bis blaustichig rot. In Eisessig bildet sich das gelbe Acetat. Das gelbe Perchlorat bildet Nadeln vom F. 215°.

Beim Übergang vom Salz zum Cyanon tritt hier bereits ein starker bathochromer Effekt auf (gelborange → blaurot). Diese Verbindung besitzt damit schon typische Betaïnstruktur, die, wie oben erläutert, zurückzuführen ist auf das Auftreten des negativen O-Chromophors.

Bei den 2,4-Dioxystyrylcarbeniumsalzen könnte bei der Säureabspaltung sowohl das Pyrylospiran bzw. Spiraïn, als auch ein Cyanon gebildet werden.

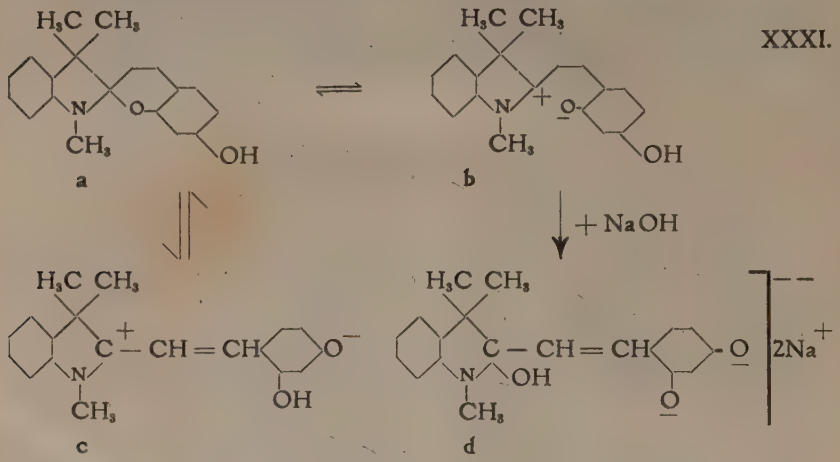
XXX.



Eine Verbindung dieses Typs wurde hergestellt durch Kondensation von Fischerscher Base mit Resorcylaldehyd in neutraler Lösung. Man er-

hält das farblose Pyrylospiran, das aber außerordentlich leicht sich verfärbt. Beim Umlösen aus Alkohol, Ligroïn und anderen hochsiedenden Lösungsmitteln erhält man stark rot verfärbte Produkte. Die Reinigung mit Aceton+Pyridin+Wasser-Gemisch führt zum Ziel, besonders unter sorgfältigster Anwendung von Tierkohle. Die schönen, stark glitzernden Kristalle verfärben sich an der Luft sehr bald rot. Beim Erhitzen liefern sie bei 119°—120° eine rote Schmelze. Die kalten Lösungen sind meist schwach rosa und zeigen bei Temperaturerhöhung eine intensive Rotfärbung, die nicht wieder zurückgeht. Es müssen sich also die beiden folgenden Effekte überlagern, so daß in Wirklichkeit ein Gemisch der beiden Formen XXXI b und XXXI c vorliegen dürfte.

XXXI.



Mit Alkali geht die ursprünglich rote Farbe in Orange über. Vielleicht bildet sich hier das Dinatriumsalz XXXI d [vgl. die Addition von NaOH an Spiraïne (S. 14)].

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterialien.

Die Äthylenderivate.

Tetramethyldiaminodiphenyläthylen
wurde nach der Vorschrift von Dr. Roleff am hiesigen Institut dargestellt, nach welcher weit höhere Ausbeuten erzielt werden als nach Ann. 461, 152.

Dimethylaminodiphenyläthylen
wurde in Anlehnung an die Vorschrift für Tetramethyldiaminodiphenyläthylen gewonnen.

Dianisyläthylen
wurde erhalten nach der Methode von Wizinger-Corr (Dissertation Bonn 1932).

Diphenyläthylen
wurde nach der Vorschrift Wizinger-Coenen (Dissertation Bonn 1933) erhalten.

9,10-Dimethylacridiniummethylsulfat
wurde dargestellt nach Wizinger-Cyriax (Dissertation Bonn 1936).

N-Methylchinaldinmethylsulfat
wurde erhalten nach Wizinger-Bellefontaine (Dissertation Bonn 1935).

2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsulfoacetat
wurde dargestellt nach W. Schneider (Ber. 54, S. 2289).

Fischersche Base (Trimethylmethylenindolenin),
5-Methoxy-1,3,3-trimethylmethylenindolenin,
N-Äthylbenzthiazoljodid und
N-Äthylbenzselenazoljodid
wurden in freundlicher Weise von Herrn Professor Dr. R. Wizinger zur Verfügung gestellt (Präparate der I.G.-Farbenindustrie A.-G.).

Die Aldehyde.

2-Oxy-1-naphtaldehyd
wurde dargestellt nach DRP. 519 806 Zus. zu DRP. 514 415.

Resorcylaldehyd.

Ein Gemisch von 26 g Formylmethylanilin (Beilstein XII. 234) und 40 g Phosphoroxychlorid wird 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur gerührt. Dann gibt man unter Kühlung mit Eis 11 g feingepulvertes Resorcin langsam hinzu und setzt das kräftige Turbinieren bei Zimmertemperatur noch 10 Stunden fort. Am andern Tag wird mit Eis, Wasser und etwa 150 g Natriumbicarbonat zersetzt, das Methylanilin mit Wasserdampf abgeblasen und nach dem Ansäuern die wässrige Lösung ausgeäthert. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser wurden 7 g Aldehyd vom F. 130° (statt 134°) erhalten.

p-Oxybenzaldehyd und o-Vanillin

wurde in freundlicher Weise von Herrn Professor Dr. R. Wizinger zur Verfügung gestellt.

Nitrosalicylaldehyde

wurden erhalten nach Miller (Ber. 20 I, 1928).

Kondensationsprodukte der Fischerschen Base.

1,3,3-Trimethylindolino-β-naphtopyrylospiran (XI).

1,7 g (1/100 Mol) Fischersche Base und 1,7 g (1/100 Mol) β-Naphtol-α-aldehyd werden in 40 ccm Methanol gelöst und 15 Minuten zum gelinden Sieden erhitzt. Die Lösung wird rasch tiefblau. Beim Abkühlen scheidet sich daraus das Pyrylospiran in farblosen Kristallen ab. Auf Zusatz von Wasser fällt noch ein weiterer Teil. Die Ausbeuten sind nahezu quantitativ. Aus Ligroïn umkristallisiert erhält man weiße, glänzende Kristalle von F. 183°.

Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Methanol. Die Lösung in konz. H_2SO_4 ist orangegelb. Die Lösungen in Eisessig sind tiefrot (Salzbildung). Aus diesen Lösungen erhält man das Perchlorat beim Zusatz von 70%iger Überchlorsäure in leuchtend roten Nadeln vom F. 198°—199°.

In allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Xylol, Chlorbenzol, Chloroform, Diphenyläther, Alkohol, Aceton, Pyridin und Piperidin löst es sich kalt mit äußerst schwach rotvioletter Farbe. Beim Erhitzen tritt Intensivierung ein, die beim Abkühlen wieder zurückgeht.

CH-Bestimmung:

4,579 mg Subst.	14,170 mg CO_2	2,670 mg H_2O
$C_{23}H_{21}ON$	Ber. 84,36% C	Gef. 84,41% C
	Ber. 6,47% H	Gef. 6,52% H

1,3,3-Trimethylindolinobenzopyrylospiran (XIII).

Molare Mengen von Fischerscher Base (1,7 g) und Salicylaldehyd (1,2 g) löst man in 40 ccm Äthanol und erhitzt 2 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden. Die Lösung wird allmählich intensiv rot. Beim Abkühlen scheidet sich das farblose Kondensationsprodukt kristallin ab. Ausbeute sehr gut. Es wird aus Ligroïn umkristallisiert. F. 208°. Farblose Schmelze.

Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Ligroïn. Lösung in konz.

H_2SO_4 grün. Eisessig löst das Pyrylospiran unter Salzbildung gelb. Auf Zusatz von 70%iger Überchlorsäure fällt das schwerer lösliche Perchlorat in orangefarbenen Prismen aus. F. 248°—249°.

Die Lösungen in Benzol, Chlorbenzol, Chloroform, Äthanol, Aceton und Pyridin sind farblos. In siedendem Xylol tritt langsam rote Farbe, in Diphenyläther schnell violette Farbe auf, die beim Abkühlen wieder verschwindet. In Methanol erhält man schwach rote Farbe bei Zusatz einiger Tropfen Wasser. Die wässrige Pyridinlösung wird in der Siedehitze sogar violett.

CH-Bestimmung:

4,42 mg Subst.	13,38 mg CO_2	3,000 mg H_2O
$C_{19}H_{19}ON$	Ber. 82,27% C	Gef. 82,55% C
	Ber. 6,91% H	Gef. 7,6 % H

1,3,3-Trimethylindolino-8'-nitrobenzopyrylospiran (XXII).

1,7 g (1/100 Mol) 3-Nitrosalicylaldehyd löst man in 40 ccm Äthanol und gibt 1,7 g (1/100 Mol) Fischersche Base hinzu. Es entsteht sofort eine tiefrote Farbe, die beim Erwärmen noch intensiver wird. Man kondensiert eine halbe Stunde auf dem Wasserbad und läßt dann über Nacht stehen. Nach dieser Zeit hat sich 75% des Pyrylospirans ausgeschieden. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Aceton + Wasser und einmaliger Reinigung mit Tierkohle erhält man hellgelbe Kristalle, die bei 155° sich zuerst blau färben und bei 158° (scharf) eine blaue Schmelze liefern. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, löslich aber in den üblichen organischen Lösungsmitteln. In konz. H_2SO_4 zeigt das Pyrylospiran gelbgrüne Lösungsfarbe. Eisessig löst es unter Salzbildung rotorange. Aus dieser Lösung erhält man das Perchlorat mit 70%iger Überchlorsäure in zitronengelben Kristallen. Die Lösung in Benzol bleibt auch beim Erhitzen farblos. Xylol löst kalt mit schwach gelber, heiß mit rotstichiger Farbe. Chlorbenzol kalt gelb, heiß grün. Die farblose, kalte Lösung in Diphenyläther wird beim Erhitzen blau. Alkohol löst kalt schwach rosa, heiß violett. Die Lösung in Aceton ist kalt farblos; sie wird in der Siedehitze blaurot. Auf Wasserzusatz tritt rote Farbe, mit NaOH gelbe Farbe auf. Die gelbgrüne Farbe in Pyridin ändert sich nicht beim Erhitzen; erst Wasserzusatz ruft violette Farbe hervor.

Wegen Substanzmangel konnte die Analyse noch nicht durchgeführt werden.

1,3,3-Trimethylindolino-6'-nitrobenzopyrylospiran (XXII).

Die Kondensation der Fischerschen Base mit 5-Nitrosalicylaldehyd wird in genau gleicher Weise durchgeführt wie mit 3-Nitrosalicylaldehyd. Die Reinigung erfolgt ebenfalls durch Umkristallisieren aus Aceton + Wasser. Hellgelbe Kristalle. Bei 175° tritt Blaufärbung ohne Sintern ein. Bei 180° (scharf) gehen diese blauen Kristalle in eine tiefblaue Schmelze über. In Wasser und kaltem Methanol unlöslich, leicht löslich in Aceton und Pyridin. Die Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 ist gelb, in Eisessig zitro-

nengelb. Auf Zusatz von 70%iger Überchlorsäure fällt das Perchlorat in hellgelben Kristallen aus. Benzol löst das Pyrylospiran mit schwach gelber Farbe. Die gelbe Farbe in Xylol und Chlorbenzol geht beim Erhitzen in Blaugrün bzw. Grün über. Diphenyläther löst kalt schwach orange, heiß blau. Die schwach gelbe Alkohollösung wird beim Erhitzen rot. Aceton löst kalt gelb, heiß blaurot. Mit wenig Wasser schlägt die Farbe nach Rot um und wird mit etwas Alkali violetter rot. Mit mehr Alkali tritt dagegen Gelbfärbung ein. Die Lösung in Pyridin ist kalt orangefarben und wird beim Erhitzen blau; Wasser bewirkt Farbumschlag nach Rot.

CH-Bestimmung:

3,247 mg Subst.	8,42 mg CO_2	1,62 mg H_2O
$C_{19}H_{18}O_3N$	Ber. 70,77% C	Gef. 70,8% C
	Ber. 5,63% H	Gef. 5,6% H

1,3,3-Trimethylindolino-8'-methoxybenzopyrylospiran (XXV).

Eine Lösung von 1,5 g o-Vanillin (1/100 Mol) und 1,7 g Fischerscher Base (1/100 Mol) in 40 ccm Äthanol wird etwa 45 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Das Pyrylospiran scheidet sich nach dem Abkühlen in weißen Kristallen ab (80%). Es wird aus Aceton + Pyridin + Wasser umkristallisiert. F. 122°. Es ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, mäßig löslich in kaltem Aceton, sehr leicht löslich in Pyridin. In konz. H_2SO_4 zeigt es gelbgrüne Lösungsfarbe. Die Farbe in Eisessig ist orangegelb. Auf Zusatz von 70%iger Überchlorsäure scheidet sich das Perchlorat aus. Es bildet orangegelbe Kristalle. Die Lösungen in Benzol und Chlorbenzol bleiben auch in der Hitze farblos. In Xylol tritt Rotfärbung, in Diphenyläther Violettfärbung in der Hitze ein, die beim Abkühlen wieder zurückgeht. Die violette Lösung in Methanol wird beim Erhitzen intensiver farbig. In Äthanol tritt in der Hitze blaugrüne Farbe auf. Wasserzusatz bewirkt intensivere blaue Farbe. Die Lösung in Aceton wird beim Erhitzen intensiver gelb und bei Wasserzugabe grünlichgelb. Mit Alkali erhält man sofort blaue Farbe.

CH-Bestimmung:

26,13 mg Subst.	74,67 mg CO_2	16,44 mg H_2O
$C_{20}H_{21}O_2N$	Ber. 78,13% C	Gef. 77,94% C
	Ber. 6,89% H	Gef. 7,04% H

1,3,3-Trimethylindolino-7'-oxybenzopyrylospiran (XXXI).

In 50 ccm Äthanol werden 1,4 g (1/100 Mol) Resorcylaldehyd und 1,7 g Fischerscher Base gelöst. Die Lösung wird rasch rot. Nach 15 Minuten Sieden auf dem Wasserbad läßt man erkalten. Über Nacht scheidet sich das Kondensationsprodukt in rot gefärbten Kristallnadeln ab. Während das Umkristallisieren aus Alkohol, Ligroïn und anderen Lösungsmitteln zu tiefrot gefärbten, unreinen Produkten führt, erhält man aus Aceton+ Pyridin+Wasser-Gemisch schneeweiße, glänzende Kristallnadeln. Bei höhe-

rer Temperatur, aber auch beim Liegen an der Luft, werden die Kristalle wieder rot. F. 119°—120°. Schmelze tiefrot.

Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Pyridin und Aceton. In konz. H_2SO_4 löst sich die Verbindung mit gelber Farbe. Die Lösung in Eisessig ist rotorange (Salzfarbe). Daraus mit 70%iger Überchlorsäure das Perchlorat. Die Lösung in Benzol bleibt bis zum Siedepunkt farblos. In Xylol tritt eine Rotfärbung beim Erhitzen ein. Die Lösungen von Chlorbenzol und Chloroform sind bereits in der Kälte rot gefärbt. Die schwach rote Farbe in Diphenyläther wird mit steigender Temperatur tiefer und erreicht ein intensives Blutrot, kehrt aber nicht mehr zurück. Die farblos bis schwach rosa gefärbte alkoholische Lösung wird beim Erhitzen tiefrot. Die gelbe Farbe in Aceton schlägt auf Wasserzusatz nach Rot um, wobei eine Verbreiterung der Absorption nach kürzeren Wellen im Spektroskop zu beobachten ist. Mit Alkali wird der Farbton orange. In Pyridin löst sich das Pyrylospiran farblos, erst auf Wasserzusatz tritt intensiv rote Farbe auf.

CH-Bestimmung:

5,279 mg Subst.	15,085 mg CO_2	3,600 mg H_2O
$C_{19}H_{19}O_2N$	Ber. 77,78% C	Gef. 77,95% C
	Ber. 6,53% H	Gef. 7,63% H

Kondensationsprodukte der methoxylierten Fischerschen Base.

1,3,3-Trimethyl-5-methoxyindolino-β-naphtopyrylospiran (XIV).

Die Lösung von 2,03 g (1/100 Mol) 5-Methoxytrimethylmethylenindolin und 1,7 g (1/100 Mol) 2-Oxy-1-naphtaldehyd in 40 ccm Äthanol wird 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird hierbei tief rotviolett. Das Kondensationsprodukt scheidet sich beim Erkalten farblos in fast theoretischer Menge ab. Aus Aceton + Wasser läßt es sich rein gewinnen. Bei 145° tritt plötzliche Rotfärbung der Kristallnadeln ein, und ohne zu sintern schmelzen sie scharf bei 151° unter Bildung einer tiefroten Schmelze. Unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, besonders leicht in Aceton und Pyridin.

Es löst sich in konz. H_2SO_4 orangefarben. In Eisessig ist es mit roter Farbe löslich. Auf Zusatz von 70%iger Überchlorsäure erhält man das Perchlorat in leuchtend roten Kristallnadeln. Die schwach rotvioletten Lösungen in Xylol, Chlorbenzol, Chloroform, Alkohol, Aceton und Pyridin werden beim Erhitzen bedeutend intensiver und verblassen wieder beim Abkühlen. Besonders schön zu beobachten ist die Intensitätssteigerung und -schwächung bei der Lösung in Diphenyläther.

CH-Bestimmung:

4,272 mg Subst.	12,57 mg CO_2	2,35 mg H_2O
$C_{24}H_{23}O_2N$	Ber. 80,6 % C	Gef. 80,25% C
	Ber. 6,48% H	Gef. 6,15% H

$ZnCl_2$-Additionsprodukt.

0,5 g 1,3,3-Trimethyl-5-methoxyindolino-β-naphtopyrylospiran werden in Äther gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer stöchiometrischen Menge von $ZnCl_2$ versetzt. Es scheidet sich ein dunkelrotes Produkt aus, das in Wasser hydrolysiert mit violettroter Farbe.

115,2 mg Subst. erfordern 4,81 ccm 1/10 n $AgNO_3$.
Gef. 14,37% Cl
Ber. 14,36% Cl

1,3,3-Trimethyl-5-methoxyindolinobenzopyrylospiran (XV).

2,03 g (1/100 Mol) 5-Methoxytrimethylenindolin und 1,2 g (1/100 Mol) Salicylaldehyd werden in 40 ccm Alkohol 20—30 Minuten zum Sieden erhitzt. Dabei erstarrt die blaurote Lösung schon in der Hitze zu einem festen Kristallbrei. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Aus Aceton+Wasser umkristallisiert erhält man schöne weiße Nadeln, die bei 122° (scharf) eine violette Schmelze liefern. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Konz. H_2SO_4 löst mit gelber Salzfarbe. In Eisessig ist das Pyrylospiran orangefarben löslich unter Salzbildung. Bei Zugabe von 70%iger Überchlorsäure fällt daraus das Perchlorat in orangeroten Nadeln aus. In Xylol, Benzol, Chlorbenzol und Chloroform tritt bis zum Siedepunkt keine Farbe auf. Die farblose Lösung in Dephenyläther wird aber beim Erhitzen blauviolett und kehrt beim Abkühlen wieder völlig zurück. Der Vorgang läßt sich beliebig oft wiederholen.

Die schwach violette Lösung in Äthanol wird beim Erhitzen blauviolett. Mit Wasser tritt Umschlag nach Rot ein, wobei die Absorption bedeutend verbreitert wird, wie sich im Spektroskop beobachten läßt. Alkali ruft keine Änderung hervor. Die gelbe Lösung in Methanol geht beim Erhitzen in Rotviolett über, die farblose Lösung in Aceton ist feuchtigkeitsempfindlich. Bei Anwesenheit von Spuren Wasser wird sie gelb, mit mehr Wasser rot, mit sehr viel Wasser wieder gelb. Auf Zusatz von wenig Alkali tritt Violettfärbung ein. Die auch in der Siedehitze farblose Lösung in Pyridin wird mit Wasser violett.

CH-Bestimmung:

31,91 mg Subst.	91,32 mg CO_2	20,12 mg H_2O
$C_{20}H_{21}O_2N$	Ber. 78,13% C	Gef. 78,05% C
	Ber. 6,89% H	Gef. 7,05% H

1,3,3-Trimethyl-5-methoxyindolino-8'-nitrobenzopyrylospiran (XXIII).

Man löst 2,03 g 5-Methoxytrimethylmethylenindolin und 1,7 g 3-Nitrosalicylaldehyd in 40 ccm Äthanol, gibt 3 Tropfen Pyridin hinzu und erhitzt zum Sieden. Wenn nach wenigen Minuten alles gelöst ist, läßt man stehen. Nach 2 Tagen hat sich der größte Teil des Kondensationsproduktes in grünschimmernden Kristallen abgesetzt. Der von anhaftender Mutterlauge sorgfältig befreite Niederschlag wird einmal aus Alkohol+Wasser und mehrere Male aus Aceton+Pyridin+Wasser-Gemisch umkristallisiert. Man erhält grüngold glänzende Blättchen mit starkem Oberflächenglanz, die bei 166°—168° in eine tiefblaue Schmelze übergehen.

Unlöslich in Wasser, Äther und kaltem Xylol, sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Pyridin. In konz. H_2SO_4 ist die Halochromie der Verbindung rotorange. Die Lösung in Eisessig ist orange. Das Perchlorat fällt auf Zusatz von 70%iger Überchlorsäure in orangegelben Kristallen. Die Intensität der blauen Farbe, die in kaltem Benzol, Xylol, Chlorbenzol, Chloroform, Diphenyläther und Pyridin zu beobachten ist, steigt etwas noch mit der Temperatur an. Bei weiterer Temperaturerhöhung erfolgt aber eine Aufhellung. Eine Rückkehr zu den intensiv blauen Lösungen in der Kälte konnte nur bedingt festgestellt werden. Die Lösungen in Methanol bzw. Äthanol sind in der Kälte sehr intensiv blaurot und violett und nehmen an Intensität beim Erwärmen zu infolge größerer Löslichkeit. Die alkoholischen Lösungen sind unempfindlich gegen Wasser. Die Lösungsfarbe in trockenem Aceton ist reinblau (Absorption von Mittelrot bis Mittelgrün). Mit wenig Wasser schlägt die Farbe nach Rot um. Mit Alkali läßt sich jeder Farbton zwischen Rot und Blau erzielen. Mit viel Alkali wird die Lösung gelb. Die blaue Lösung in Pyridin zeigt auf Zusatz von wenig Wasser einen Farbumschlag nach Violett. Zusatz von Piperidin und Pyridinlösung bewirkt Farbrückgang nach Gelb, der durch Wasser wieder aufgehoben wird: die Lösung wird rot. Wegen Substanzmangel konnte die Analyse noch nicht durchgeführt werden.

1,3,3-Trimethyl-5-methoxyindolino-6'-nitrobenzopyrylospiran (XXIII).

Die Kondensation des 5-Methoxytrimethylenindolin mit 5-Nitrosalicylaldehyd wird unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie mit dem isomeren 3-Nitrosalicylaldehyd. Das Kondensationsprodukt scheidet sich zuerst ölig aus. Es erstarrt nach 48stündigem Stehen und bildet nach dem Trocknen auf Ton ein braunrotes Pulver. Nach einmaligem Umfällen aus Alkohol+Wasser wird es in der gleichen sorgfältigen Weise aus Aceton+Pyridin+Wasser umkristallisiert wie das isomere. Man erhält Blättchen und Nadeln mit sehr starkem goldenen Oberflächenglanz, die bei 105°—106° eine blaue Schmelze geben. Unlöslich in Wasser, Äther, Xylol; leicht löslich in Alkohol, Aceton und Pyridin. In konz. H_2SO_4 löst es sich rotorange. Eisessig löst orange. Auf Zusatz von 70%iger Überchlorsäure fällt das Perchlorat in orangegelben Kristallen. Die blaue Lösung in Benzol und die violetten Lösungen in Xylol, Chlorbenzol, Chloroform und Diphenyläther hellen sich beim Erhitzen weitgehend auf und erscheinen nur blaßgrün. Die rote alkoholische Lösung wird beim Erhitzen blaustichiger. In trockenem Aceton ist es löslich mit violetter Farbe. Geringe Mengen Wasser bewirken Rückgang nach Rot. Mit Alkali wird die Lösung gelb. Beim Ansäuern können die Farben rot und violett zurückerhalten werden. Auf Wasserzusatz schlägt auch die violette Lösungsfarbe in Pyridin nach Rot um.

CH-Bestimmung:

3,245 mg Subst.	7,90 mg CO_2	1,66 mg H_2O
4,678 mg Subst.	11,39 mg CO_2	2,44 mg H_2O
$C_{20}H_{20}O_4N_2 + 1/2\,H_2O$		Gef. 66,45% C
	Ber. 66,45% C	Gef. 66,4 % C
		Gef. 5,7 % H
	Ber. 5,86% H	Gef. 5,8 % H

1,3,3-Trimethyl-5-methoxyindolino-8'-methoxybenzopyrylospiran.

Wenn man molare Mengen 5-Methoxytrimethylmethylenindolin (2,03 g) und o-Vanillin (1,52 g) eine halbe Stunde in Äthanol erhitzt, so entsteht eine intensiv blauviolette Lösungsfarbe. Beim Abkühlen scheidet sich das Pyrylospiran in weißen, kleinkörnigen Kristallen ab. Es wird rein erhalten aus Aceton+Wasser. Beim scharfen Fixpunkt von 151° gehen die farblosen Kristalle in eine tiefblaue Schmelze über. In Wasser ist es unlöslich, löslich dagegen in allen organischen Lösungsmitteln. Die Halochromie in konz. H_2SO_4 ist orange. Die Lösung in Eisessig ist ebenfalls orange. Auf Zusatz von 70%iger Überchlorsäure fällt das Perchlorat in orangegelben Kristallen aus. Die Lösungen in Benzol, Pyridin, Chlorbenzol und Xylol bleiben auch nahe dem Siedepunkt farblos. In Diphenyläther tritt aber violette Farbe auf, die zurückgeht beim Abkühlen und beliebig oft durch Erhitzen wieder hervorgerufen werden kann. Die schwach blaue Lösung in kaltem Äthanol zeigt bei Temperaturerhöhung in Abwesenheit von Feuchtigkeit intensiv blaue Farbe. Zusatz von Wasser bewirkt Umschlag nach Rot. Die Lösung in trockenem Aceton ist farblos, aber feuchtigkeitsempfindlich. Mit geringen Spuren Wasser tritt gelbe Farbe auf. Durch Alkali wird die Lösung rot. Mit mehr Alkali violettblau und sogar reinblau. Der Farbton hängt nur von der Alkalikonzentration ab. Auch nur absolut trockenes Pyridin löst das Pyrylospiran farblos. Spuren Wasser rufen Blaufärbung, größere Mengen Wasser Rotfärbung hervor.

CH-Bestimmung:

23,39 mg Subst.	64,16 mg CO_2	14,23 mg H_2O
$C_{21}H_{23}O_3N$	Ber. 74,74% C	Gef. 74,79% C
	Ber. 6,88% H	Gef. 6,81% H

Kondensationsprodukte des Acridiniumsalzes.

N-Methylacridino-β-naphtopyrylospiran (IX).

3 g 9,10-Dimethylacridiniummethylsulfat und 1,7 g β-Naphtol-α-aldehyd werden in 30 ccm Eisessig gelöst und zum Sieden erhitzt. Nach 5—6 Stunden versetzt man mit 1,3 ccm Überchlorsäure (70%ig). Das Perchlorat scheidet sich beim Abkühlen in roten Nadeln aus. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig zeigt es den Zers.-P. 280°.

Einen Teil des N-Methyl-9-[2-oxybenzostyryl]acridiniumperchlorats löst man in Äthanol und leitet Ammoniak in der Hitze ein. Sobald ein weißer Niederschlag entsteht, wird unterbrochen, abgekühlt und filtriert. Das amorphe Pulver wird getrocknet und aus Xylol umkristallisiert. Die farblosen Nadeln färben sich bei 231° blau und gehen bei 233° (scharf) in eine blaue Schmelze über.

Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln beim Erwärmen. In konz. H_2SO_4 löst sich die Verbindung rotorange. Eisessig löst mit der tiefroten Farbe des Salzes. Mit 70%iger Überchlorsäure erhält man das Perchlorat in roten Nadeln. Die farblosen Lösungen in Xylol, Chlorbenzol,

Chloroform, Diphenyläther, Piperidin und Alkohol werden in der Hitze tiefblau. Die Intensität nimmt mit der Temperatur zu. Beim Abkühlen verschwindet die Farbe wieder völlig. Dieser Effekt wurde in Xylol über 30mal wiederholt ohne geringste Anzeichen von Zersetzung. Die in der Hitze nur schwach violette Acetonlösung wird auf Wasserzusatz blau. Die blaßgrüne Pyridinlösung wird in der Hitze tiefblau; Wasserzusatz bewirkt Umschlag nach Blaugrün.

CH-Bestimmung:

5,186 mg Subst.	16,410 mg CO_2	2,490 mg H_2O
$C_{26}H_{19}ON$	Ber. 86,37% C	Gef. 86,32% C
	Ber. 5,32% H	Gef. 5,37% H

N-Methylacridinobenzopyrylospiran (X).

3 g 9,10-Dimethylacridiniummethylsulfat und 1,5 g Salicylaldehyd werden in 30 ccm Eisessig gelöst und zum Sieden erhitzt. Nach 10 Stunden versetzt man mit 1,3 ccm Überchlorsäure (70%ig). Das Perchlorat scheidet sich beim Abkühlen in roten Nadeln aus. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig zeigt es den Zers.-P. 252°.

In die alkoholische Lösung des N-Methyl-9-[2-oxystyryl]-acridiniumperchlorats wird ein schneller Strom Ammoniak eingeleitet. Zuerst verfärbt sich die Lösung grün, dann scheidet sich ein weißer, flockiger Niederschlag aus. Man saugt scharf ab, wäscht mit Alkohol nach und löst in Pyridin. Durch langsames Fällen mit Äthylalkohol erhält man schöne farblose Kristalle. F. 220°—221°. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Pyridin und Xylol. Die Lösung in konz. H_2SO_4 ist gelb und zeigt gelbgrüne Fluoreszenz. Eisessig löst rotorange. Mit 70%iger Überchlorsäure erhält man das Perchlorat zurück. Alle Lösungen sind farblos und bleiben es auch bei längerem Sieden. In Phenanthren (über 300°) tritt Zersetzung ein.

CH-Bestimmung:

29,92 mg Subst.	93,13 mg CO_2	15,63 mg H_2O
$C_{22}H_{17}ON$	Ber. 84,85% C	Gef. 84,89% C
	Ber. 5,51% H	Gef. 5,84% H

N-Methylacridino-8'-methoxybenzopyrylospiran (XXIV).

3 g 9,10-Dimethylacridiniummethylsulfat und 1,5 g o-Vanillin werden 28 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann gibt man 1,3 ccm 70%ige Überchlorsäure zu und läßt das Perchlorat sich über Nacht ausscheiden. Ausbeute: 45—50%. Aus Ameisensäure erhält man rote Kristalle vom F. 210°.

Beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung des N-Methyl-9-[2-oxy-3-methoxystyryl]acridiniumperchlorats tritt rasch Entfärbung ein. Dann bildet sich ein körniger, farbloser Niederschlag, der aus wässrigem Pyridin kristallin und rein erhalten wird. F. 159°. Unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Pyridin und Xylol. In konz. H_2SO_4 löst sich die Verbindung mit gelber Farbe. Aus der roten Eisessiglösung fällt das Perchlorat in roten Prismen auf Zusatz von 70%iger Über-

chlorsäure. Die Lösungen aller gebräuchlichen Lösungsmittel bleiben bis zur Siedehitze farblos. Nur in siedendem Diphenyläther tritt Violettfärbung auf, die beim Abkühlen wieder verschwindet.

CH-Bestimmung:

26,78 mg Subst.	14,99 mg H_2O	79,62 mg CO_2
$C_{23}H_{19}O_2N$	Ber. 80,90% C	Gef. 81,09% C
	Ber. 5,62% H	Gef. 6,02% H

Kondensationsprodukte der übrigen Heterocyclen.

N-Methylchinolino-β-naphtopyrylospiraïn (XVIII).

2,7 g N-Methylchinaldinmethylsulfat und 1,7 g β-Naphtol-α-aldehyd kondensiert man in Äthanol mit einigen Tropfen Piperidin. Nach 15 Minuten beginnt die Lösung heftig zu stoßen, infolge Ausscheidung eines haarfeinen Niederschlages. Man gibt so viel Überchlorsäure zu, bis die Salzfarbe orange bleibt. Die Abscheidung des Perchlorats wird vermehrt durch Zusatz von Wasser. Aus Essigsäureanhydrid erhält man orangegelbe Nadeln. F. 266°.

Bei der Säureabspaltung mit NH_3 in alkoholischer Lösung bildet sich das blaue Betaïn. Da es jedoch aus dieser Lösung nur schwierig rein zu erhalten ist, empfiehlt sich folgendes Verfahren:

Die benzolische Lösung von 1-Methyl-2-methylen-1,2-dihydrochinolin (erhalten nach Ber. 54,946 aus N-Methylchinaldinmethylsulfat und Natronlauge) wird mit der berechneten Menge β-Naphtol-α-aldehyd versetzt und 3 Stunden lang kondensiert. Die Lösung wird nach wenigen Augenblicken blau. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein Öl aus, das allmählich in grüne, stark schillernde Kristalle übergeht. Ausbeute quantitativ. Umkristallisiert aus siedendem Pyridin. F. 233°. Völlig unlöslich in Äther, Benzol, Wasser und Ligroïn; leicht löslich in Pyridin und Alkohol. Die Verbindung löst sich in konz. H_2SO_4 orange. In Eisessig ist die Lösung ebenfalls orange. Mit wässriger Überchlorsäure läßt sich daraus das Perchlorat abscheiden (orangegelbe Nadeln). In Benzol, Chlorbenzol, Chloroform, Alkohol, Aceton und Pyridin wird die Verbindung, besonders leicht in der Wärme, mit schöner kornblumenblauer Farbe gelöst. Die alkoholische Lösung wird auf Alkalizusatz violettblau. Die Acetonlösung wird mit Wasser gelb. Die blaue Farbe der Pyridinlösung schlägt mit Wasser nach Violett um. In Piperidin löst sich die Verbindung mit reiner laubgrüner Farbe, die mit Wasser blau wird.

CH-Bestimmung:

5,136 mg Subst.	15,985 mg CO_2	2,510 mg H_2O
$C_{22}H_{17}ON$	Ber. 84,85% C	Gef. 84,92% C
	Ber. 5,51% H	Gef. 5,57% H

N-Äthylbenzthiazolino-β-naphtopyrylospiraïn (XVIa).

Molare Mengen N-Äthylbenzthiazoljodid (1,8 g = 1/200 Mol) und 2-Oxy-1-naphtaldehyd (0,85 g = 1/200 Mol) löst man in Äthanol und kon-

densiert mit 3—5 Tropfen Piperidin eine halbe Stunde auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen scheidet sich das Jodid in dunklen, blauglänzenden Kristallen aus. Das Perchlorat, durch Umsatz mit Überchlorsäure gewonnen, wird aus Ameisensäure umkristallisiert. Rote Nadeln. F. 249°. Mit Piperidin und Wasser läßt sich die Säure abspalten.

Man löst das N-Äthyl-2-[2-oxybenzostyryl]benzthiazoljodid in Alkohol und versetzt mit 25%igem Ammoniak, bis eine tiefviolett gefärbte Lösung entsteht. Auf Wasserzusatz scheiden sich in der Wärme grünmetallisch glänzende Blättchen ab, die aus Pyridin+Wasser umkristallisiert werden. F. 186°.

Eisessig wird unter Salzbildung addiert: gelborange. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gleichfarbig. In Wasser und Äther löst es sich nicht. Die Lösungen in Chloroform und trockenem Pyridin und Piperidin sind violett, die blaurote alkoholische Lösung wird erst auf Zusatz von Alkali violett. Mit Wasser wird sie dagegen erst rot und dann gelb. In Aceton werden die gleichen Farbwechsel beobachtet wie bei Alkohol.

N-Bestimmung:

0,04569 g Subst.	1,73 ccm N
$C_{22}H_{17}ONS$	25°; 763 mm
Ber. 4,23% N	
Gef. 4,35% N	

N-Äthylbenzselenazolino-β-naphtopyrylospiraïn (XVIb).

Die Kondensation des N-Äthylbenzselenazoljodids mit β-Naphtol-α-aldehyd erfolgt in der Weise, wie oben beim N-Äthylbenzthiazoljodid beschrieben. Das Perchlorat läßt sich in Alkohol aus dem Jodid durch Umsatz mit Überchlorsäure in roten Kristallen gewinnen. Es wird aus Ameisensäure umkristallisiert.

Das N-Äthyl-2-[2-oxybenzostyryl]-benzselenazoljodid wird in Pyridin in der Wärme gelöst. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich beim Erkalten grünmetallisch glänzende Kriställchen aus, die man durch Lösen in Pyridin und Fällen mit H_2O reinigt.

Die Lösung in Eisessig und konz. H_2SO_4 ist orange. Absolut trockenes Benzol löst violett, die blaurote Farbe in Pyridin geht auf Wasserzusatz in Violett über. Die Lösung in Alkohol ist wasserempfindlich. Geringe Spuren Feuchtigkeit bewirken Rotfärbung. Erst mit Alkali tritt violette Farbe auf. Die Acetonlösung zeigt die gleichen Indikatoreigenschaften in erhöhtem Maße: die rotviolette Farbe wird auf Wasserzusatz rot und dann sogar gelb. Mit Alkali wird die Farbenfolge in umgekehrter Reihe bis nach rein Violett durchlaufen.

N-Bestimmung:

55,17 mg Subst.	1,55 ccm N
$C_{21}H_{18}O_5NSeCl$	24°; 759 mm
Ber. 2,93% N	
Gef. 3,22% N	

4,6-Diphenylpyrylium-2-β-naphtopyrylospiraïn (XX).

4 g Diphenylmethylpyryliumsulfoacetat und 1,7 g β-Naphtol-α-aldehyd erhitzt man in Eisessig 1 Stunde zum Sieden. Die Lösung wird rasch violett. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 1 ccm 70%iger Überchlorsäure und läßt das Perchlorat sich über Nacht ausscheiden. Bronzeglänzende Kristalle. F. 236°. Aus 100%iger Ameisensäure.

Das 4,6-Diphenyl-2-[2-oxybenzostyryl]pyryliumperchlorat wird in Methanol heiß gelöst, filtriert und vorsichtig mit verdünnter NaOH versetzt, bis die Lösung rein orangerot geworden ist. Auf langsamen Zusatz von Wasser fällt ein rotes, amorphes Pulver. Aus Aceton+Wasser erhält man es in schönen dunkelroten Kristallen vom F. 148°—150°.

Leicht löslich in Pyridin und Aceton, unlöslich in Wasser. In konz. H_2SO_4 löst sich die Verbindung mit orangegelber Farbe. Die Lösung in Eisessig ist blaurot. Die Lösung in Alkohol, Pyridin, Benzol und Chloroform ist orangerot. Die orangefarbene Acetonlösung wird mit Alkali rot. Wässriges Pyridin löst mit roter Farbe.

32,10 mg Subst.	102,08 mg CO_2	14,91 mg H_2O
$C_{29}H_{20}O_2$	Ber. 86,96% C	Gef. 86,73% C
	Ber. 5,04% H	Gef. 5,20% H

2,4-Diphenyl-N-phenylpyridino-β-naphtopyrylospiraïn (XXIa).

2 g 4,6-Diphenyl-2-[2-oxybenzostyryl]pyryliumperchlorat löst man in 30 ccm Eisessig und gibt 5—10 ccm (Überschuß) Anilin hinzu und erwärmt vorsichtig. Dabei findet ein Farbumschlag von Blaurot nach Gelb statt. Wenn die Farbe sich nicht weiter aufhellt, gießt man in reichlich Wasser. Der gelbe, amorphe Niederschlag wird einmal aus Alkohol+Wasser umgefällt. Das Perchlorat wird kristallisiert erhalten aus dem Spiraïn durch Säureaddition. Zers.-P. 166°. Gelbe Prismen.

In Methanol ist das 2,4-Diphenyl-N-phenyl-2-[2-oxybenzostyryl]pyridinumperchlorat mit gelber Farbe leicht löslich. Alkali ruft eine intensiv blaue Farbe hervor. Aus dieser Lösung läßt sich mit Wasser eine dunkle Schmiere abscheiden. Beim Erwärmen mit wenig Aceton geht diese in den kristallinen Zustand über. Aus siedendem Pyridin erhält man schöne grünschillernde Kristalle. F. 267°. In Wasser und Äther löst sich das Produkt nicht, dagegen leicht in Pyridin und Aceton. Eisessig und Schwefelsäure lösen mit der gelben Farbe der Salze. Die Lösungen in Benzol und Chloroform zeigen eine schöne kornblumenblaue Farbe. Die Lösungen in Alkohol, Aceton und Pyridin sind wasserempfindlich. In Alkohol ist die blauviolette Farbe nur kurze Zeit zu beobachten, sie geht sofort in Rot, bei Wasserzugabe in Gelb über. Mit Alkali erhält man die blaue Farbe zurück. In Aceton beobachtet man die gleichen Farbwechsel: gelbe Farbe tritt nur in den ersten Augenblicken bei der Berührung des Lösungsmittels und der festen Substanz auf, dann erscheint eine grüne Mischfarbe, zuletzt ist die Acetonlösung blau. Bei langsamer Wasserzugabe wird die Farbenfolge umgekehrt durchlaufen über Grün nach Gelb. Auch hier ruft Alkali die schöne blaue Farbe wieder hervor. Die grünstichig blaue Pyridinlösung wird auf Wasserzusatz violett.

CH-Bestimmung:

31,39 mg Subst.	15,54 mg H_2O	97,72 mg CO_2
$C_{35}H_{25}ON+H_2O$	Ber. 85,16% C	Gef. 84,90% C
	Ber. 5,52% H	Gef. 5,54% H

Dianisylbenzopyran (V).

5 ccm Essigsäureanhydrid werden unter guter Kühlung mit einem Gemisch von 5 ccm Eisessig und 1 ccm 70%iger Überchlorsäure versetzt. Dazu gibt man 4,8 g Dianisyläthylen und 4,5 g Salicylaldehyd. Die Lösung wird bald rot. Man läßt zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen. Der entstandene Kristallbrei wird abfiltriert, dann mit Eisessig und Äther nachgewaschen. Ausbeute 75%. Das trockene Kristallpulver wird viermal aus siedendem Chloroform und einmal aus Nitromethan umkristallisiert. Feine Nädelchen mit starkem, grünen Messingoberflächenglanz. Zers.-P. 144°.

In Äther, Benzol und Wasser ist es unlöslich. Eisessig, Essigsäureanhydrid und Chloroform zeigen rote Lösungsfarbe. In Chlorbenzol ist es violett löslich. Die blaurote Farbe in Methanol verschwindet vollständig bei Anwesenheit von Wasser oder Alkali. Die orangefarbene Pyridinlösung hellt sich bei Wasserzugabe weitgehend auf.

CH-Bestimmung:

5,560 mg Subst.	14,205 mg CO_2	2,520 mg H_2O
6,300 mg Subst.	12,548 mg CO_2	2,340 mg H_2O
$C_{23}H_{21}O_7Cl$	Ber. 61,80% C	Gef. 61,48% C
		Gef. 61,54% C
	Ber. 4,74% H	Gef. 4,47% H
		Gef. 4,70% H

Säureabspaltung: Man löst das Salz in Alkohol und gibt Wasser hinzu. Die sich farblos ausscheidende Verbindung wird aus Eisessig+Wasser umgefällt; es kann nicht kristallin gewonnen werden. Es löst sich orangerot in Eisessig und zeigt mit H_2SO_4 blaurote Farbe. Alle seine Lösungen sind bis zum Siedepunkt farblos.

Diphenylnaphtopyran (XXIV).

Man löst molare Mengen Diphenyläthylen (1,8 g) und β-Naphtol-α-aldehyd (1,7 g) in Eisessig und leitet HCl gasförmig ein. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich ein Öl aus, das langsam erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol werden reine, weiße Kristalle erhalten vom F. 197°. In allen Lösungsmitteln bleibt es farblos. Die Eisessiglösung zeigt auf Zusatz von konz. H_2SO_4 eine schöne Blaufärbung, die langsam wieder verschwindet. Die Lösung in konz. H_2SO_4 ist gelb.

CH-Bestimmung:

33,09 mg Subst.	109,9 mg CO_2	17,12 mg H_2O
$C_{25}H_{18}O$	Ber. 89,80% C	Gef. 90,08% C
	Ber. 5,43% H	Gef. 5,79% H

Kondensationsprodukte mit p-Oxyaldehyd. (Cyanone.)

1,3,3-Trimethylindolino-3'-methoxycyanon (XXIX).

Die Methanollösung von 1,5 g Vanillin und 1,7 g Fischerscher Base wird 3—4 Stunden zum Sieden erhitzt. Es entsteht eine intensiv blutrote Farbe. Sodann wird mit Wasser versetzt. Es scheidet sich ein Öl ab, das starken, grünen, metallischen Oberflächenglanz zeigt und nach einiger Zeit erstarrt. Aus Äthanol+Wasser erhält man Nadeln mit starkem, grünen Oberflächenglanz. F. 118°—119°. Es ist äußerst leicht löslich in Methanol, Pyridin und Aceton, dagegen wird es von Wasser aus diesen Lösungsmitteln gefällt.

Es löst sich in konz. H_2SO_4 und Eisessig mit gelber Farbe. Bei Zugabe von 70%iger Überchlorsäure scheidet sich das Perchlorat aus der Eisessiglösung in orangegelben Kristallen vom F. 215° ab. In Benzol löst sich die Verbindung tiefrot. Die tiefrote Methanollösung wird auf Zusatz von wenig NaOH blaustichiger (Ablauf blau). Ein blaustichiges Rot beobachtet man ferner bei den Lösungen in Chloroform, Pyridin und wässrigem Pyridin. In Piperidin tritt beim Erwärmen Aufhellung und Farberhöhung (orange) ein. Mit Wasser erscheint die tief blaurote Farbe wieder.

CH-Bestimmung:

5,236 mg Subst.	13,44 mg CO_2	3,42 mg H_2O
$C_{20}H_{21}O_2N+2H_2O$	Ber. 69,93% C	Gef. 70,02% C
	Ber. 7,34% H	Gef. 7,31% H

Dianisyl-4-oxy-3-methoxystyrylcarbeniumperchlorat (XXVIII).

A. Zu dem Gemisch von 5 ccm Essigsäureanhydrid, 5 ccm Eisessig und 1 ccm 70%iger Überchlorsäure gibt man 5 g Vanillin und 4,8 g Dianisyläthylen. Es entsteht sofort eine schöne violette Farbe. Über Nacht erstarrt die Kondensationsflüssigkeit zu einem Kristallbrei. Man filtriert ab, wäscht mit Eisessig und Äther nach und digeriert mit Äther, um den überschüssigen Aldehyd zu entfernen. Aus Nitromethan erhält man grüne Nadeln mit starkem Oberflächenglanz, die den Zers.-P. 197°—199° zeigen. Die Eisessiglösung ist in der Kälte rot und wird beim Erhitzen blaurot (blauer Ablauf). Die violette Essigsäureanhydridlösung wird langsam rot. In Chloroform wird die grüne Farbe beim Erwärmen blaustichiger. Chlorbenzol löst violettstichig blau. Die Lösung in Alkohol erscheint in der Durchsicht rot, in dünnen Schichten in der Aufsicht grün. Bei Wasserzusatz tritt Aufhellung nach Orange, mit Alkali Entfärbung ein. In Pyridin ist die Lösungsfarbe orange, die mit Wasser nach Rot umschlägt.

B. Ein völlig anderes Produkt wurde erhalten bei folgender Kondensation: Zu der Kondensationsflüssigkeit (wie oben) gibt man 2,5 g Vanillin und 2,4 g Dianisyläthylen (die Hälfte wie oben). Nach einer Woche wurde ein kristallines Produkt erhalten, das abfiltriert und, wie oben angegeben, weiter gereinigt wurde. Die Kristalle zeigen goldenen Oberflächenglanz und zersetzen sich bei 172°—173°. Eisessig und Chloroform lösen es mit blauroter Farbe (Ablauf blau). Essigsäureanhydrid zeigt violette Lösungs-

farbe. Trotzdem die Chlorbenzollösung auch violettstichig blau wie die des Produktes A erscheint, ist doch die Absorption verschieden. Die blaue bis violettblaue Lösung in Methanol wird mit Wasser karminrot und entfärbt sich auf Alkalizusatz. In Pyridin löst es sich orangerot (mehr rot als Produkt A) und wird mit Wasser blaurot.

Die Analysen seien nebeneinandergestellt:

CH-Bestimmung:

A. 5,475 mg Subst.	12,192 mg CO_2	2,363 mg H_2O
5,004 mg Subst.	11,130 mg CO_2	2,300 mg H_2O
	Ber. 60,67% C	Gef. 60,74% C
		Gef. 60,68% C
	Ber. 4,88% H	Gef. 4,83% H
		Gef. 5,14% H
B. 5,268 mg Subst.	11,681 mg CO_2	2,262 mg H_2O
	Ber. 60,67% C	Gef. 60,49% C
	Ber. 4,88% H	Gef. 4,81% H

Dianisylcarbeno-3'-methoxycyanon (XXVIII).

Man löst das Dianisyl-4-oxy-3-methoxystyrylcarbeniumperchlorat in Eisessig, versetzt mit Natriumacetat, wobei die Farbe leuchtend rot wird und fällt mit Wasser langsam ein rotes, amorphes Produkt, das sehr leicht ölig wird. Nach öfterem Umfällen aus Eisessig+Wasser bringt man es in Xylol+Ligroïn zur Kristallisation. Die feinen, stahlblauen Nadeln beginnen bei 81° zu sintern.

In Eisessig löst sich das Fuchson tiefrot und zeigt in konz. H_2SO_4 die violette Farbe der Salze. Alkohol, Benzol, Chloroform, Pyridin und wässriges Pyridin lösen es orange in verschiedenen Nuancen. Mit Alkali wird die Methanollösung fast farblos. Die Pyridinlösung wird mit Piperidin gelb; Zusatz von Wasser ändert die gelbe Farbe nicht.

CH-Bestimmung:

29,74 mg Subst.	83,34 mg CO_2	16,27 mg H_2O
$C_{24}H_{22}O_4$	Ber. 76,96% C	Gef. 76,43% C
	Ber. 5,93% H	Gef. 6,12% H

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß cyclische Äther, insbesondere solche vom Typ der Pyrylospirane, dann unter Ringöffnung intramolekular zu ionisieren vermögen, wenn zwischen dem O-Atom und einem benachbarten C-Atom ein hinreichend elektrischer Gegensatz besteht. Bei dieser intramolekularen Ionisation entstehen Carbeniumphenolbetaïne von großer Farbintensität.

In Übereinstimmung mit den theoretischen Ableitungen gelang es, folgende Typen zu synthetisieren:

1. Pyrane mit schwach positiviertem C-Atom: diese Pyranderivate zeigen auch in hochsiedenden Lösungsmitteln keine Spur intramolekularer Ionisation.

2. Pyrane mit mäßig stark positiviertem C-Atom: diese Verbindungen gehen unter typischer Farberscheinung in geeigneten Lösungsmitteln in der Hitze partiell in die intramolekular-ionoide Form über. Hier liegt reversible Ionisation vor.
3. Pyrane mit sehr stark positiviertem C-Atom: diese Verbindungen sind schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig intramolekular-ionoid aufgespalten. Es existiert nur die ionoide Form (Spiraïn).
4. Pyrane mit negativiertem O-Atom: diese Verbindungen zeigen eine erhöhte Tendenz zu ionisieren, bzw. sie liegen bei gewöhnlicher Temperatur bereits in der ionisierten Form vor, während die unsubstituierten Verbindungen noch reversibel ionisieren.

Somit sind alle Übergänge von den nichtionisierbaren über die reversibel ionisierenden zu den irreversibel ionisierten Typen geschaffen.

Es wurde ferner gezeigt, daß völlig parallel mit der Ionisierbarkeit die Additionsfähigkeit für Säuren unter Bildung von Oxystyrylcarbeniumsalzen verläuft. Die nichtionisierbaren Pyranderivate bilden Salze überhaupt nicht oder nur in starken konzentrierten Säuren. Die reversibel ionisierbaren Pyrane bilden mit starken Säuren leicht beständige Farbsalze; mit schwachen Säuren tritt aber noch keine Farbsalzbildung ein. Die irreversibel ionisierten Carbeniumphenolbetaïne geben schon mit den schwächsten Säuren Oxystyrylcarbeniumsalze; sogar Wasser wird wie eine Säure addiert, unter Bildung von ionisierten farbigen Carbeniumhydroxyden.

Die aus p-Oxystyrylcarbeniumsalzen durch Säureabspaltung erhaltenen Cyanone zeigen folgende Abhängigkeit von der Positivierung des C-Atoms:

1. Bei schwacher Positivierung haben die Cyanone Chinoncharakter; sie sind hellfarbig und addieren Säuren nur schwer.
2. Bei starker Positivierung haben die Cyanone Betaïnstruktur; sie sind tieffarbig und addieren auch die schwächsten Säuren leicht.

Aus 2,4-Dioxystyrylcarbeniumsalzen kann durch Säureabspaltung sowohl ein Cyanon als ein Pyrylospiran bzw. -spiraïn erhalten werden.

Literaturverzeichnis.

1. Atkinson u. Heilbron: J. Chem. Soc. 1926, 676. Derivate des 9-Methylxanthyliumchlorids.
2. Bellefontaine, A.: Diss. Bonn 1935.
3. Buck u. Heilbron: J. Chem. Soc. 123, 2521. Styrylpyryliumsalze.
4. Buck u. Heilbron: J. Chem. Soc. 121, 1198. α-Benzopyryliumsalze.
5. Cyriax, B.: Diss. Bonn 1936.
6. Decker u. Fellenberg: Ber. 41, 2998. Spiropyran (Nomenklatur).
7. Dickinson u. Heilbron: J. Chem. Soc. 1927, 14. Styrylderivate von Naphtopyryliumchlorid.
8. Dickinson u. Heilbron: J. Chem. Soc. 1927, 1699. Styrylpyryliumsalze.
9. Dickinson, Heilbron u. O'Brien: J. Chem. Soc. 1928, 2077. Styrylpyryliumsalze.
10. Dilthey, Berres, Hölterhoff u. Wübken: J. pr. Chem. 114, 179. Spiropyrane.
11. Dilthey u. Fischer: Ber. 57,2 1653. Pyryliumsalzkondensationen.
12. Dilthey u. Wizinger: Ber. 59, 1856. Einwirkung von Piperidin auf Pyrylospirane.
13. Dilthey u. Wübken: Ber. 61, 963. Spiropyrane.
14. Heilbron u. Irving: J. Chem. Soc. 1929, 936. Styrylpyryliumsalze.
15. Heilbron, Heslop, Irving u. Wilson: J. Chem. Soc. 1931, 1336. Konstitutionsermittlung durch Farbreaktion.
16. Heilbron, Heslop u. Irving: J. Chem. Soc. 1933, 430.
17. Heilbron, Heslop u. Howard: J. Chem. Soc. 1933, 1263. Styrylpyryliumsalze: Richtigstellung.
18. Heilbron u. Howard: J. Chem. Soc. 1934, 1571. Umwandlung von Cumarinen in Isopyryliumverbindungen.
19. Heilbron, Walker u. Buck: J. Chem. Soc. 127, 690. Styrylpyryliumsalze, α- und γ-Derivate.
20. Irving: J. Chem. Soc. 29, 1093. Styrylxanthyliumverbindungen.
21. Löwenbein u. Katz: Ber. 59, 1377. Farberscheinungen an Spiropyranen.
22. Renckhoff, G.: Diss. Bonn 1937.
23. Riester, O.: Diss. Bonn 1936.
24. Werner, F. L.: Amer. Chem. Soc. 42,2. 2309. N-Methyl-[2-oxystyryl]chinoliniumjodide.
25. Wizinger, R.: Organische Farbstoffe. Bonn 1935.
26. Wizinger, R.: Patentanmeldung: 22 eW 39. 30.
27. Walker u. Heilbron: J. Chem. Soc. 1925, 685. γ-Styrylderivate des 5,7-Dioxy-2-phenyl-4-methylenbenzopyryliumchlorids.
28. Heilbron, Hey u. Lowe: J. Chem. Soc. 1936, 1380. Spiropyrane.

Lebenslauf.

Am 18. Oktober 1912 wurde ich, Heinrich Wenning, als Sohn des Kaufmanns Heinrich Wenning und seiner Ehefrau Amalie geb. Schlimbach zu Witten-Annen geboren. Ich bin katholischen Bekenntnisses und arischer Abstammung. Ostern 1932 erhielt ich das Reifezeugnis des Reformrealgymnasiums zu Witten. Im Sommersemester 1932 begann ich das Studium der Chemie, Physik und Mineralogie an der Universität zu Münster. Das erste Verbandsexamen bestand ich im November 1934, das zweite im Juli 1935 unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Ley. Die vorliegende Arbeit begann ich im September 1935 im Chemischen Institut der Universität Bonn unter Leitung von Herrn Professor Dr. R. Wizinger. Am 10. Juni 1937 bestand ich in Bonn die mündliche Doktorprüfung.